B.B. KUDRJAWZEW

ANWENDUNG VON ULTRASCHALLVERFAHREN BEI PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN

DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

B. B. KUDRJAWZEW

ANWENDUNG VON ULTRASCHALLVERFAHREN BEI PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN

DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

B. B. KUDRJAWZEW

ANWENDUNG VON ULTRASCHALLVERFAHREN BEI PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN

HOCHSCHULBÜCHER FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN VON FRANZ X. EDER UND ROBERT ROMPE

BAND XVI

ANWENDUNG VON ULTRASCHALLVERFAHREN BEI PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN

VON B. B. KUDRJAWZEW

Mit 151 Abbildungen

1955

VEB DEUTSCHER VERLAG DER WISSENSCHAFTEN

BERLIN

Б. Б. КУДРЯВЦЕВ · ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРААКУСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ПРАКТИКЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Erschienen im Staatsverlag für technisch-theoretische Literatur Moskau—Leningrad 1952

Die Übersetzung und die wissenschaftliche Redaktion
wurde von H. Holland durchgeführt

Lizenz-Nr. 206 · 435/46/54
Gesamtherstellung: VVB Druck, Druckerei der Werktätigen, Halle (Saale) C 1

Nach Redaktionsschluß gingen uns vom Autor folgende Ergänzungen zu:

zu Seite 11, 12. Zeile von oben

Schallpfeifen von sehr großer Leistungsfähigkeit finden in der Industrie zur Erzeugung von Schallwellen in Flüssigkeiten Anwendung (CRAWFORD A. E. Research 1953, **6**, N3, 106).

zu Seite 12, 13. Zeile von oben

Genauer: $d_{11} = 6{,}76 \cdot 10^{-8}$.

zu Seite 30

Das Nomogramm der Abb. 21, das aus dem Buch CHARLIN B., Ultrasonics, New York, McGraw Hill 1949 (294) entnommen wurde, hat sich als falsch herausgestellt.

zu Seite 39, 8. Zeile von oben

Die erste wirksame Apparatur zur Konzentration von Ultraschallwellen wurde von A. BARONE (Acustica 1952, **2**, 221) konstruiert.

zu Seite 48, 3. Zeile von oben

In den letzten Jahren sind einige selbstregistrierende Interferometer entwickelt worden; siehe z. B.: BARTHEL R., NOLLE A. W. J. Acoust. Soc. America 1952, **24**, 1, 8.

zu Seite 51, Mitte

Neuerdings wird die Messung der Phasendifferenz zwischen der elektrischen Spannung des Ultraschallsenders und des Ultraschallempfängers zur Konstruktion eines Interferometers ausgenutzt, mit dem der relative Wert der Schallgeschwindigkeit mit einer Genauigkeit von $\sim 5 \cdot 10^{-3}\%$ gemessen werden kann (CARSTENSEN E. L. J. Acoust. Soc. America 1952, **24**, 1, 8).

zu Seite 69, 3. Zeile von oben

Zur Messung des Schallabsorptionskoeffizienten in Flüssigkeiten sind in den letzten Jahren thermometrische Methoden mit Erfolg angewendet worden (PARTHASARATHY S., SRINIVASAN D., CHARI S. S; Z. Physik. 1953, **135**, 4, 395).

zu Seite 73, 18. Zeile von unten

Zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in festen Körpern ist es möglich, ein akustisches Interferometer zu benutzen; siehe W. P. MASON: Piezoelectric cristalls and their applications to ultrasonics, New York 1950.

zu Seite 103, 2. Zeile von oben

Die molekular-kinetische Theorie der Schallausbreitung in Gasen ist vom Verfasser durch Berücksichtigung des Einflusses der Drehbewegung der Moleküle auf die Schallgeschwindigkeit weiterentwickelt worden; KUDRJAWZEW B. B.: Б. Б. Кудрявцев Жур. Физ. Хим. 1953, **27**, 11, 1693). Die Theorie behandelt die Schalldispersion in ein- und zweiatomigen Gasen bei niedrigen Drucken.

zu Seite 106, unten

Akustische Gasanalysatoren finden in verschiedenen Gebieten der Technik Anwendung. (LOWLEY L. E. Chemistry and Industry 1954, N8, 200, PULSFORD E. W. J. Brit. Instn. Radio Engrs. 1955. **15**, 2, 11).

zu Seite 109, 5. Zeile von oben

Die Untersuchung der akustischen Eigenschaften eines Stoffes im kritischen Gebiet zieht in starkem Maße die Aufmerksamkeit auf sich (TIELSCH H., TANNEBERGER Z. Phys. 1954, **137**, 2, 256; NOSDREW W. F.: Ноздрев В. Ф. Докл. Акад. Наук СССР 1953, **92**, 6, 1145).

zu Seite 127, 2. Zeile von unten

Der physikalischen Deutung dieser Beziehung hat RAO in jüngster Zeit eine Reihe von Arbeiten gewidmet (NOSDREW W. F.; LEPENDIN L. F.: Ноздрев В. Ф., Лепендин Л. Ф. Жур. Физ. Хим 1953, **27**, Nr. 8, 1256-, TARASSOW W. W.: Тарасов В. В. Докл. Акад. Наук СССР 1954, **94** Nr. 6, 1125-, SCHAFFS W. Acustica 1954, **4**, 6, 635).

zu Seite 137, oben

Der Einfluß einer Verletzung des Gleichgewichts zwischen gewöhnlichen und dimeren Karbonsäure-Molekülen ist in den letzten Jahren sorgfältig untersucht worden (FREEDMANN E. J. Chem. Phys. 1953, **21**, 10, 1784).

zu Seite 141, 3. Zeile von oben

Aus späteren Untersuchungen (K. TAMM, G. KURTZE Acustica 1954, **4**, 3, 380) ergab sich, daß die zusätzliche Absorption in den Lösungen der Elektrolyte durch Relaxationserscheinungen hervorgerufen wird, die ihrerseits durch eine unvollständige Dissoziation und durch die Existenz von Komplexen bedingt sind.

zu Seite 142, 5. Zeile nach der Tabelle

KOSCHKIN N. I., NOSDREW W. F.: Кошкин Н. И. und Ноздрев В. Ф. Докл. Акад. Наук СССР 1953, **92**, 4, 793, wiesen auf die Beschränktheit der aufgeführten Klassifikation der Flüssigkeiten hin: Bei der Messung läuft der Schallabsorptionskoeffizient in einem großen Temperaturintervall für viele Flüssigkeiten durch ein Minimum. Folglich besitzt der Temperaturkoeffizient der Absorption bei verschiedenen Temperaturen (für ein und dieselbe Flüssigkeit) ein verschiedenes Vorzeichen.

zu Seite 155, Abbildungen

In einigen Fällen wird das Auftreten von Sprüngen in den Kurven, die die Kompressibilität als Funktion der Zusammensetzung darstellen, angezweifelt. Siehe MICHAILOW I. G., A. A. TSCHISTORASUM: Михайлов И.Т. und Чисторазум А. А. Докл. АН. СССР 1951, **81**, 779.

zu Seite 190, oben

Die Untersuchung der Phasenübergänge vom Typ P zieht weiterhin die Aufmerksamkeit auf sich. Siehe: HATFIELD P. Nature 1954, **174**, N 4443, 1186.

zu Seite 200, 12. Zeile von oben

Neue Angaben über die Schalldispersion siehe: GÄRTNER W., Akust. Beihefte 1953, 1, 124.

zu Seite 205, 10. Zeile von oben

Die depolymerisierende Wirkung des Ultraschalls wird gegenwärtig genau untersucht. Siehe BRETT H. W. W., JELLINEK H. H. G. J. Polym. Sci. 1954, **13**, 71, 441.

zu Seite 206, 16. Zeile von unten

Über den Mechanismus der Einwirkung des Ultraschalls siehe RUST H. H., Angew. Chemie 1953, **65**, 10, 249; HENGLEIN A. Z. Naturforsch. 1954, 9b 4, 252.

zu Seite 211, 1. Zeile von oben

Über den Einfluß des Ultraschalls auf elektrochemische Prozesse siehe: JEAGER E., HOVORK F. J. Acoust. Soc. America 1953, 25, 3, 443.

Druckfehlerberichtigung

Seite 93	Formel 3,30: ω^2 (statt ω)
Seite 104	2. Zeile von oben: a_0^2 (statt a_0)
Seite 104	4. Zeile von oben: $\frac{T}{\lambda}$ $\left(\text{statt } \frac{1}{\lambda}\right)$
Seite 104	7. Zeile von oben: $\frac{(c_v)_{p=0}}{R}$ $\left(\text{statt } \frac{(c_v)_{p=0}}{M}\right)$
Seite 120	3. Zeile von unten: $m = 6$ (statt $m = 8$)
Seite 128	Unter Abb. 102: $\Theta \cdot 10^2$ (statt Θ)
	Ordinatenachse: $S \cdot 10$ (statt S)
Seite 129	Unter Abb. 103: $\Theta \cdot 10$ (statt Θ)
Seite 155	Abb. 115 Ordinatenachse: Kompressibilität (statt Krompessibilität)

Vorwort

Dem Ultraschall und den durch seine Anwendung sich ergebenden Möglichkeiten wird gegenwärtig auf den verschiedensten Wissensgebieten großes Interesse entgegengebracht. Angaben über Ultraschalluntersuchungen finden sich nicht nur in physikalischen Zeitschriften, sondern auch in Veröffentlichungen auf den Gebieten der physikalischen Chemie, Biochemie, Biologie, Medizin sowie der Technologie. Dieses erhöhte Interesse am Ultraschall ist durch die Besonderheiten bedingt, die ihn vom gewöhnlichen Hörschall unterscheiden. Meist gelingt es, die beobachteten Unterschiede im Verhalten des hörbaren und des Ultraschalls in Beziehung mit den chemisch-physikalischen Eigenarten des Mediums zu bringen, in dem die Schallausbreitung erfolgt. Gerade diesen Unterschieden ist es auch zuzuschreiben, daß den Ultraschallmethoden bei physikalisch-chemischen Untersuchungen wesentlich größere Bedeutung zukommt als der Verwendung von Hörschall.

Intensiver Ultraschall hat häufig beträchtliche Veränderungen des ihn fortleitenden Mediums zur Folge.

In einigen Fällen werden die Wirkungen des Ultraschalls auf den beschallten Stoff Gegenstand spezieller Untersuchungen sein.

All dies führte dazu, daß die Ultraschall-Untersuchungsmethoden zum festen Rüstzeug der verschiedensten chemischen und physikalischen Laboratorien wurden.

Das in Form zahlreicher Veröffentlichungen vorliegende wissenschaftliche Material bedarf der Systematisierung und zusammenfassenden Auswertung, wobei Wege für weitere Anwendungen der Ultraschallmethoden in Physik und Chemie zu zeigen sind. Dementsprechend stellt sich der Verfasser mit vorliegendem Buch zur Aufgabe, den auf Nachbargebieten der Physik tätigen Wissenschaftler mit den modernen Ultraschall-Meßmethoden und den von ihnen gebotenen Möglichkeiten bekannt zu machen. Gleichzeitig soll versucht werden, die im Schrifttum vorhandenen Angaben über die praktische Anwendung von Ultraschallverfahren zu Forschungszwecken zusammenzufassen.

Der Verfasser spricht an dieser Stelle den Herren Prof. S. A. Rshewkin und W. F. Nosdrew seinen tiefen Dank für eine Reihe wertvoller kritischer Hinweise bei der Durchsicht des Manuskripts aus. Desgleichen dankt er Herrn W. P. Subbotin für die bei der Anfertigung der Zeichnungen und Tabellen erwiesene Unterstützung.

B. Kudrjawzew

Inhaltsverzeichnis

Einleitung

In den letzten drei Jahrzehnten sind wir Zeugen der raschen Entwicklung eines speziellen Teilgebietes der Physik, des Ultraschalls*). Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten des Ultraschalls sind allerorts Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung.

Im Rahmen physikalischer Untersuchungen wurden Ultraschall-Beobachtungen erstmalig von N. NEKLEPAJEW und W. ALTBERG im Laboratorium von P. N. LEBEDEW unter dessen unmittelbarer Anleitung durchgeführt. Hier entstanden verschiedene Meßgeräte, die bis zur heutigen Zeit noch zu Ultraschalluntersuchungen benutzt werden (akustisches Radiometer nach W. ALTBERG und W. SERNOW).

Mit der Entwicklung von Verfahren zur Erzeugung kräftiger Ultraschallschwingungen in einem großen Frequenzbereich schuf LANGEVIN (1917—1921) die Voraussetzungen für die erwähnte stürmische Entwicklung auf dem Gebiet des Ultraschalls. Große Bedeutung kommt hierbei den Arbeiten sowjetischer Gelehrter zu, die auf verschiedenen Teilgebieten eine führende Rolle spielen. Unter diesen war es N. N. MALOW, der erstmalig vorschlug, zur praktischen Untersuchung der Ultraschallausbreitung Beobachtungen der Brechung und Reflexion von Ultraschallwellen an der Trennfläche zweier Medien heranzuziehen. In Flüssigkeiten bestimmte er Geschwindigkeit und Dämpfung des Schalls mit einem Thermoelement sowie durch Messung des elektrischen Widerstandes eines im Ultraschallfeld erwärmten Drahtes. Dieses Verfahren wird auch gegenwärtig noch angewandt.

Von großer Bedeutung sind ferner die Arbeiten S. N. RSHEWKINs und seiner Mitarbeiter, von denen erstmalig die Dispergierung fester und flüssiger Körper im Ultraschallfeld systematisch untersucht wurde. Die von S. N. RSHEWKIN gemachten Aussagen (1935) über die Natur der Ultraschalldispergierung haben bis zum heutigen Tag ihre Gültigkeit behalten. In seinem Laboratorium wurden die verschiedenen Wirkungen von Ultraschallschwingungen sowie Anwendungsmöglichkeiten des Ultraschalls erforscht (insbesondere die Möglichkeit, Ultraschall zur Nachbildung verschiedener akustischer Vorgänge zu benutzen).

Besonderes Verdienst haben sich sowjetische Forscher um die theoretische Darstellung der verschiedenen Ultraschallprozesse erworben. Zu erwähnen sind hier die Theorie der Ultraschalldispersion, die von M. LEONTOWITSCH und

*) Hierbei wird das Wort „Ultraschall" als Oberbegriff verwandt. (Der Übersetzer.)

L. MANDELSTAMM lange vor dem Erscheinen einer entsprechenden Theorie im Ausland geschaffen wurde; eine Reihe von Arbeiten S. M. RYTOWs zur Theorie der Lichtbeugung an einem Ultraschallgitter; ein Beitrag von S. W. GORBATSCHEW und A. B. SEWERNY zur Koagulationstheorie eines Aerosols im Schallfeld; Arbeiten zur Theorie der Ausbreitung und Dämpfung des Ultraschalls von I. T. SCHAPOSCHNIKOW, M. A. ISAKOWITSCH, A. F. GORODEZKI u. a.; eine Theorie des Ultraschall-Interferometers von P. E. KRASNUSCHKIN sowie eine ganze Reihe weiterer wertvoller theoretischer Untersuchungen.

Ultraschallverfahren wurden in der Sowjetunion früher als in anderen Ländern zur physiko-chemischen Untersuchung verschiedener Systeme angewandt. So ist als eine der ersten in dieser Richtung liegenden Arbeiten die von W. W. TARASSOW und Mitarbeitern durchgeführte Erforschung der Schallausbreitung in binären Mischungen zu nennen. Diese wie auch weitere Arbeiten von I. G. MICHAILOW, P. PROSOROW, P. A. BASHULIN und deren Mitarbeitern zeigten, in welch fruchtbarer Weise Ultraschallmethoden zur Erforschung der physikalisch-chemischen Eigenschaften verschiedenster Systeme angewandt werden können. Später erschienen ähnliche Veröffentlichungen auch in anderen Ländern. Einen wertvollen Beitrag bildeten in dieser Hinsicht auch die Untersuchungen von F. A. KOROLEW, die der Methodik der Ultraschallmessungen gewidmet waren.

Von bedeutendem Interesse sind die von A. S. PREDWODITELEW und Mitarbeitern angestellten akustischen Untersuchungen. PREDWODITELEW schuf eine neuartige Theorie der Dispersion des Ultraschalls, bei der das Vorhandensein von Dichte- und Temperaturschwankungen im beschallten Gas berücksichtigt wird. Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Theorie auf Fragen der physikalischen Chemie sind noch längst nicht erschöpft; es ist anzunehmen, daß man in allernächster Zukunft von dieser Theorie weitgehend Gebrauch machen wird.

Im Laboratorium von PREDWODITELEW führte W. F. NOSDREW seine Untersuchungen durch, bei denen er die Schallmessungen in Flüssigkeiten auf den gesamten Temperaturbereich vom Erstarrungspunkt bis zur kritischen Temperatur und darüber hinaus bis in das Gebiet des überhitzten dampfförmigen Zustandes ausdehnte. Durch diese von NOSDREW und seinen Mitarbeitern (S. I. AWDUS, DMITRIJEWA, STREMOUSSOW u. a.) durchgeführten Arbeiten wurde das Anwendungsgebiet der Ultraschallmessungen bedeutend erweitert und gezeigt, wie wichtig derartige Untersuchungen für die Lehre vom Zustand eines Stoffes im erweiterten Sinne sein können.

Sowjetische Gelehrte benutzten erstmalig Ultraschallmessungen, um Aufschluß über eine Reihe wichtiger Fragen der Lösungstheorie wie Solvatation (A. G. PASYNSKI), Kompressibilität (P. PROSOROW) u. a. zu erlangen.

In etwas anderer Richtung verlaufen die Arbeiten des Verfassers vorliegenden Buches. Die Besonderheiten in der Ausbreitung des Ultraschalls werden hier

durch die molekularkinetische Theorie des Aufbaus der Materie erklärt und hieraus Schlußfolgerungen gezogen, die für die Kinetik chemischer Prozesse und für die Entwicklung der Lehre vom Zustand der Materie von Bedeutung sind.

Nicht unerwähnt dürfen hier die hervorragenden Arbeiten von S. J. SOKOLOW bleiben, der nicht nur den Einfluß von Ultraschallschwingungen auf den Kristallisationsprozeß sowie auf die Struktur von Metallen erforschte und die Dispergierung verschiedener Stoffe durch Ultraschall untersuchte, sondern auch erstmalig in der ganzen Welt Ultraschall für Zwecke der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung (Defektoskopie) erfolgreich benutzte. Von ihm stammen mehrere Vorschläge zur Anwendung der industriellen Ultraschall-Defektoskopie. In den letzten Jahren schuf SOKOLOW ein neuartiges Hilfsmittel, das Ultraschallmikroskop. Dieses bemerkenswerte Gerät, dessen Anwendungsmöglichkeiten außerordentlich weitgehend sind, bildet das zu betrachtende Objekt mit Hilfe von Ultraschallwellen ab.

Mit den angeführten Arbeiten ist der Beitrag sowjetischer Gelehrter zur Entwicklung der Ultraschallforschung bei weitem nicht erschöpft. Zweck der gebrachten, sehr unvollständigen Aufstellung soll lediglich sein, dem Leser eine Vorstellung von dem weiten Umfang der in der Sowjetunion auf dem Gebiet des Ultraschalls geleisteten wissenschaftlichen Arbeit zu geben und nochmals den führenden Anteil sowjetischer Wissenschaftler an der Behandlung wichtigster Fragen dieses Gebietes zu unterstreichen.

Mit fortschreitender Entwicklung des Wissensgebietes Ultraschall und unterstützt durch die hierfür ausgearbeiteten Meßmethoden, wuchs das Bestreben, Ultraschallwellen als Mittel zur Erforschung verschiedener physikalisch-chemischer Systeme und der sich in ihnen abspielenden Vorgänge zu benutzen.

Gewöhnlich handelt es sich dabei darum, Geschwindigkeit oder Dämpfung des Ultraschalls im zu untersuchenden System zu messen und festzustellen, welche Veränderungen diese Größen im Verlaufe des jeweiligen Versuches erfahren.

Die Theorie der Schallausbreitung gilt im wesentlichen einheitlich für Schallschwingungen der verschiedensten Frequenzbereiche. Im Rahmen dieses Buches werden wir uns indessen vorwiegend mit den Besonderheiten beschäftigen, die sich beim Übergang vom Hörschall zum Ultraschall ergeben, eröffnen doch gerade diese Eigenarten weitgehende Anwendungsmöglichkeiten von Ultraschallmethoden für chemisch-physikalische Untersuchungen.

Die Ultraschalltheorie als solche wird uns in der Regel nicht interessieren. Dementsprechend sollen in dieser Einleitung auch nur einige grundsätzliche Aussagen der Theorie des Schalls gebracht werden, deren Kenntnis für die Lektüre des Buches von Wert ist. Fragen der Schallausbreitung in Flüssigkeiten werden wir weniger Aufmerksamkeit schenken, da diesen eine besondere Monographie gewidmet ist [1].

Für die Ausbreitung der Longitudinalschwingungen einer ebenen Welle gilt (ohne Berücksichtigung akustischer Verluste) die Gleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \tag{1}$$

Es läßt sich zeigen, daß a die Phasengeschwindigkeit des Schalles ist. Unter der Annahme, daß es sich bei der Schallausbreitung um einen isothermen Vorgang handelt, ergibt sich für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in einem idealen Gas:

$$a = \sqrt{\frac{p}{\varrho}} \tag{2}$$

mit dem Druck p und der Dichte ϱ des Gases.

Wie der Versuch zeigt, erfolgen die Druckänderungen im Gas beim Durchgang einer Schallwelle adiabatisch. Es ergibt sich dann für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles der Ausdruck

$$a = \sqrt{\frac{p}{\varrho} \gamma} \tag{3}$$

mit $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ als Verhältnis der spezifischen Wärme bei konstantem Druck zur spezifischen Wärme bei konstantem Volumen. Dies gilt jedoch, wie schon erwähnt, nur für den Fall verlustloser Schallausbreitung. Durchläuft die Schallwelle ein viskoses, d. h. mit innerer Reibung behaftetes Medium und wird somit Schallenergie absorbiert, so kommt man zu einem anderen Ausdruck für die Phasengeschwindigkeit des Schalles [2], nämlich

$$a^2 = a_0^2 + \frac{16 \pi^2 \eta^2}{9 \lambda^2 \varrho^2}, \tag{4}$$

wobei η der Viskositätskoeffizient, ϱ die Dichte und λ die Wellenlänge des Schalles sind. Wie aus Gl. (4) hervorgeht, hängt die Schallgeschwindigkeit bei Berücksichtigung der Viskosität von der Wellenlänge bzw. von der Frequenz des Schalles ab. Solange die Frequenz im Hörbereich liegt, bringt diese Abhängigkeit lediglich vernachlässigbar kleine Änderungen der Schallgeschwindigkeit mit sich; erst bei hohen Frequenzen und insbesondere wenn die Schallausbreitung in viskosen Flüssigkeiten erfolgt, wird ihre Berücksichtigung erforderlich.

Eine ähnliche Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit ergibt sich, wenn man die mit dem Wärmeleitvermögen des Mediums in Zusammenhang stehenden Schallenergieverluste berücksichtigt [3, 4].

Durch gleichzeitige Berücksichtigung beider Anteile (d. h. der durch Viskosität und Wärmeleitfähigkeit entstehenden Verluste) kommt man zu einem Ausdruck für die Phasengeschwindigkeit des Schalles, der eine Funktion sowohl des Viskositätskoeffizienten η als auch der Wärmeleitzahl K darstellt [4]:

$$a^2 = b \frac{K\omega + i\gamma a^2 + i\frac{4}{3}\frac{\eta}{\varrho}\frac{K}{b}\omega^2}{K\omega + ia^2 + \frac{4}{3}\frac{\eta}{\varrho}\omega}, \tag{5}$$

b ist hierin ein Koeffizient, ω die Frequenz.

Die durch Gl. (4) gegebene Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Frequenz berücksichtigt den Einfluß der gewöhnlichen Viskosität, wie sie durch den gewöhnlichen Viskositätskoeffizienten η zum Ausdruck gebracht wird.

Im allgemeinen ist jedoch außerdem noch ein zweiter Viskositätskoeffizient η' in Betracht zu ziehen*), und zwar dann, wenn der Druck zu jedem gegebenen Zeitpunkt nicht eindeutig durch die jeweils herrschende Dichte bestimmt ist, sondern von der Geschwindigkeit ihrer zeitlichen Änderung abhängig ist. Dies trifft für die Schallausbreitung in einigen mehratomigen Gasen zu und steht in engem Zusammenhang mit den Elementarprozessen der Energieübertragung, die sich bei Zusammenstößen von Gasmolekülen abspielen. An späterer Stelle werden wir uns mit der molekularkinetischen Theorie dieser Erscheinung näher befassen, da sie von wesentlicher Bedeutung für die Auswertung von Ultraschallmessungen ist.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles steht in eindeutigem Zusammenhang mit der adiabatischen Kompressibilität des schallführenden Mediums nach der Gleichung

$$a = \sqrt{\frac{1}{\beta\varrho}} \tag{6}$$

Dies gestattet, wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften eines Stoffes mit der Schallgeschwindigkeit in Beziehung zu bringen.

Als weitere Größe wird bei akustischen Untersuchungen der Absorptionskoeffizient des Schalles gemessen. Im folgenden seien die hierfür maßgeblichen theoretischen Erwägungen unter besonderer Berücksichtigung der Ultraschallabsorption in Gasen dargelegt.

Die Amplitude U_0 einer ebenen Welle sinkt beim Durchlaufen einer Wegstrecke x auf den Wert U ab, der sich aus der Gleichung

$$U = U_0 e^{-\alpha x} \tag{7}$$

bestimmen läßt (α ist der Absorptionskoeffizient).

Soweit die Absorption der Schallenergie durch die Viskosität des Mediums bedingt ist [5], gilt der Absorptionskoeffizient α_1:

$$\alpha_1 = \frac{8\pi^2\eta}{3\lambda^2\varrho a} \tag{8}$$

*) Der Viskositätskoeffizient η trägt häufig die Bezeichnung „Koeffizient der gewöhnlichen oder Scherungsviskosität", während man den zweiten Viskositätskoeffizienten η' als „Koeffizient der Volumviskosität" bezeichnet, da dieser die bei Volumenänderungen in Erscheinung tretende Viskosität berücksichtigt.

(η — Viskositätskoeffizient, λ — Wellenlänge, ϱ — Dichte, a — Schallgeschwindigkeit).

Die infolge Wärmeleitung entstehenden Verluste an Schallenergie lassen sich durch einen zweiten Absorptionskoeffizienten α_2 berücksichtigen [6]:

$$\alpha_2 = \frac{2\pi^2}{\lambda^2 \varrho a} \frac{K}{c_p} \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right), \tag{9}$$

worin K das Wärmeleitvermögen ist.

Der Koeffizient der Gesamtabsorption α ist gleich der Summe der beiden Koeffizienten α_1 und α_2, d. h. $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$. Für das Größenverhältnis beider Koeffizienten gilt gewöhnlich

$$\alpha_1 \approx 10\alpha_2.$$

Schließlich kann man noch einen Absorptionskoeffizienten α_3 einführen, der die durch Wärmestrahlung verursachten Schallenergieverluste kennzeichnet und durch die Formel

$$\alpha_3 = \frac{\gamma - 1}{2\gamma a} \frac{h}{c_v} \tag{10}$$

gegeben ist [7], in welcher h eine Konstante bedeutet. Der Koeffizient α_3 weist nur geringe Werte auf, er beträgt etwa 0,5% von α_1 und wird gewöhnlich nicht berücksichtigt.

Bei der Ausbreitung von Schallschwingungen höherer Frequenz kann der Fall eintreten, daß in einem bestimmten Frequenzgebiet der Druck nicht nur durch den jeweiligen Momentanwert der Dichte, sondern auch durch die Geschwindigkeit der Dichteänderung bestimmt wird. Die Schallabsorption läßt sich dann, wie von M. Leontowitsch gezeigt wurde [8], durch Einführung des Koeffizienten η' der Volumviskosität (s. o.) berücksichtigen. Statt der Summe $(\alpha_1 + \alpha_2)$ ergibt sich dann für den Gesamt-Absorptionskoeffizienten

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{\lambda^2 \varrho a} \left\{ \frac{4}{3}\eta + \eta' + \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right) \frac{K}{c_p} \right\}. \tag{11}$$

Die durch Relaxationserscheinungen im Gas bedingte Absorption läßt sich auch ohne Benutzung des Volumviskositätskoeffizienten berechnen. Betrachtet man nämlich die Entstehung der Volumviskosität von ihrer molekularmechanischen Seite her, so kommt man [9] zu folgendem Ausdruck für den entsprechenden zusätzlichen Absorptionskoeffizienten:

$$\alpha_k = 2\pi \frac{(Q^2 - 1)\, n}{1 - Q^2 n^2}, \tag{12}$$

in welchem Q und n Größen darstellen, die durch die Schalldispersion bedingt und auf experimentellem Wege zu ermitteln sind. Der Gesamt-Absorptionskoeffizient ist in diesem Fall

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_k. \tag{13}$$

In nachstehender Tabelle sind die normalerweise zu berücksichtigenden Schallenergie-Verlustquellen nebst den ihnen entsprechenden Absorptionskoeffizienten aufgeführt.

Verlustquelle	Formel des Absorptionskoeffizienten	Richtwerte des Absorptionskoeffizienten in cm^{-1}
Viskosität des Mediums	$\alpha_1 = \frac{8\pi^2\eta}{3\lambda^2\varrho a}$	Für 6000 Hz in Luft: $\alpha_1 = 0{,}36 \cdot 10^{-5}$
Wärmeleitfähigkeit des Mediums	$\alpha_2 = \frac{2\pi^2}{\lambda^2\varrho a}\left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right)\frac{K}{c_p}$	$\alpha_2 = 0{,}4 \cdot 10^{-6}$
Wärmestrahlung	$\alpha_3 = \frac{\gamma - 1}{2\gamma a}\frac{h}{c_v}$	$\alpha_3 = 0{,}15 \cdot 10^{-7}$
Relaxationserscheinungen	$\alpha_k = 2\pi\frac{(Q^2 - 1)\,n}{1 + Q^2 n^2}$	Höchstwert von α_k bei Schalldurchgang durch CO_2 etwa 0,2

Bei obiger Berechnung der Absorptionsverluste ist allerdings noch nicht dem Umstand Rechnung getragen, daß ein Gas kein kontinuierliches elastisches Medium darstellt, sondern aus einzelnen Molekülen besteht, die nur im Augenblick des Zusammenstoßes aufeinander einwirken, sich sonst aber mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen. Der Unterschied in der Bewegungsgeschwindigkeit der einzelnen Moleküle hat eine zusätzliche Schallabsorption zur Folge. Die durch den diskreten Charakter des gasförmigen Mediums bedingte Schallabsorption kann durch den Absorptionskoeffizienten α_M berücksichtigt werden, für den auf Grund angestellter Berechnungen [306] folgende Beziehung gilt:

$$\alpha_M = \frac{\pi^2 \bar{l}}{\lambda^2}. \tag{14}$$

Hierin ist $\bar{l}$ die mittlere freie Weglänge eines Gasmoleküls und λ die Wellenlänge des Ultraschalls.

Der Absorptionskoeffizient α_M beträgt ungefähr 30—35% vom Gesamt-Absorptionskoeffizienten, wie sich dieser nach der gewöhnlichen Theorie (unter Vernachlässigung der Relaxationserscheinungen) ergibt.

Es wäre jedoch falsch, anzunehmen, daß nunmehr alle Vorgänge, die Schallenergieverluste zur Folge haben, erfaßt sind. Zu den bisher nicht berücksichtigten Verlustquellen gehört u. a. die Streuung der Schallenergie infolge der zufälligen Dichteschwankungen des Gases, in dem die Schallausbreitung erfolgt.

Mit einigen vereinfachenden Annahmen läßt sich zeigen [10], daß für den diese Art Verluste kennzeichnenden Koeffizienten α_4 die Beziehung

$$\alpha_4 = \frac{2\pi^3}{\lambda^4}\frac{RT}{N}\beta_{is}\,k \tag{15}$$

gilt, worin N die AVOGADROsche Zahl, β_{is} den Koeffizienten der isothermischen Kompressibilität und k einen Zahlenkoeffizienten bedeuten. Berechnungen nach Gl. (15) sind im Schrifttum nicht anzutreffen.

Die bisher angestellten Betrachtungen gelten für den Fall der Schallausbreitung in reinen Gasen, während bei Gasgemischen zusätzliche Schallverluste zu berücksichtigen sind.

Liegt ein Gemisch zweier Gase vor, so bedeutet gleiche Konzentration der beiden Komponenten im gesamten Volumen nur dann Gleichgewichtszustand, wenn auch Druck und Temperatur im ganzen Volumen gleich sind. Wird in einem homogenen Gemisch zweier Gase verschiedenen Molekulargewichts auf künstlichem Wege eine inhomogene Temperatur- oder Druckverteilung hervorgerufen, so hat dies einen gegenseitigen Diffusionsprozeß beider Komponenten zur Folge. Die Moleküle des leichteren Gases diffundieren in der einen Richtung, während das schwerere Gas in der entgegengesetzten Richtung diffundiert. Die Folge hiervon ist wiederum eine Streuung der Schallenergie [11]. Für den entsprechenden Koeffizienten α'_D, der diese durch Diffusion infolge Druckunterschiedes in der Schallwelle entstehende Schallabsorption kennzeichnet, ergaben Berechnungen [12] die Formel

$$\alpha'_D = \gamma D_{12} C_1 C_2 \left(\frac{M_2 - M_1}{M_0}\right) \frac{\omega^2}{2a^3}, \tag{16}$$

worin C_1 und C_2 die Konzentration der Komponenten, M_1 und M_2 deren Molekulargewichte, γ das Verhältnis $\frac{c_p}{c_v}$, D_{12} den Diffusionskoeffizient, ω die Kreisfrequenz und schließlich M_0 eine vom Molekulargewicht des Gemisches abhängige Größe darstellen. Besteht zwischen den Molekulargewichten der beiden Komponenten nur ein geringer Unterschied (wie z. B. bei O_2 und N_2), so kann der Absorptionskoeffizient α'_D vernachlässigt werden.

Außer der gewöhnlichen Diffusion kann auch noch der Einfluß einer gewissen Thermodiffusion, die durch unterschiedliche Temperatur an verschiedenen Punkten der Schallwelle bedingt ist, in Betracht gezogen werden. Für den entsprechenden Absorptionskoeffizienten [12] gilt

$$\alpha''_D = 2(\gamma - 1) C_1 C_2 \nu'_{12} \frac{M_2 - M_1}{M_0} \frac{\omega^2}{2a^3} \tag{17}$$

mit dem Thermodiffusionskoeffizienten ν'_{12}.

Schließlich ist noch ein dritter diffusionsbedingter Absorptionskoeffizient α'''_D zu erwähnen, durch den man die mit der Thermodiffusion verbundene Zunahme der Wärmeverluste berücksichtigen kann. Er läßt sich nach der Formel

$$\alpha'''_D = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{\nu'_{12} \nu_{12}}{\varrho c_v} \frac{\omega^2}{2a^3} \tag{18}$$

berechnen, worin ν'_{12} und ν_{12} zwei Konstanten der Thermodiffusion sind. Wie schon hinsichtlich α'_D bemerkt, hat auch die Berücksichtigung der Koeffizienten α''_D und α'''_D nur dann einen Sinn, wenn die Komponenten des Gemisches in ihren Molekulargewichten wesentlich voneinander abweichen.

In jüngster Zeit durchgeführte genaue Berechnungen [307] des Einflusses der Diffusionsvorgänge auf die Schallabsorption ergaben, daß bei Komponenten mit stark differierenden Molekulargewichten der auf gewöhnliche und Thermodiffusion entfallende Absorptionsanteil 50 bis 60% der gesamten Schallabsorption betragen kann, wogegen bei Gemischen, deren Bestandteile dicht beieinander liegende Molekulargewichte aufweisen, der Einfluß von Diffusionsvorgängen auf die Schallabsorption nur gering ist.

I. Erzeugung des Ultraschalls

Bei den ersten, unter der Leitung von P. N. LEBEDEW durchgeführten Arbeiten zur praktischen Anwendung des Ultraschalls für physikalische Forschungszwecke wurde als Schwingungserzeuger ein Funkensender benutzt, durch dessen kräftige intermittierende Entladungsfunken Schwingungen mit Frequenzen bis zu 300 kHz erzielt werden konnten [55; 309].

Die gegenwärtig bestehenden Verfahren zur Erzeugung von Ultraschall gliedern sich in drei große Gruppen, und zwar unterscheidet man mechanische, piezoelektrische und magnetostriktive Ultraschallgeneratoren. Zu ersteren gehören die GALTON-Pfeife [13] und der Gasstrahl-Generator [14]. Die GALTON-Pfeife gestattet Ultraschallschwingungen mit Frequenzen von $3{,}5 \cdot 10^3$ bis $100 \cdot 10^3$ Hz zu erzeugen. Ihre Wirkungsweise besteht darin, daß ein Luftstrahl (Abb. 1) durch einen ringförmigen Spalt C auf den als Schneide ausgebildeten Rand D eines kurzen zylindrischen Rohrs, des Resonators V, gerichtet wird. Beim Auftreffen des Luftstrahls auf die Schneide entstehen Schallschwingungen verschiedener Frequenz. Der Resonator verstärkt von diesen Schwingungen jedoch nur diejenigen, deren Frequenz mit seiner Eigenfrequenz zusammenfällt. Es entsteht somit eine praktisch monochromatische Welle. Durch Änderung der Länge des Resonators kann die Frequenz der abgestrahlten Schwingungen variiert werden. Für physikalisch-chemische Untersuchungen findet jedoch die GALTON-Pfeife keine Anwendung.

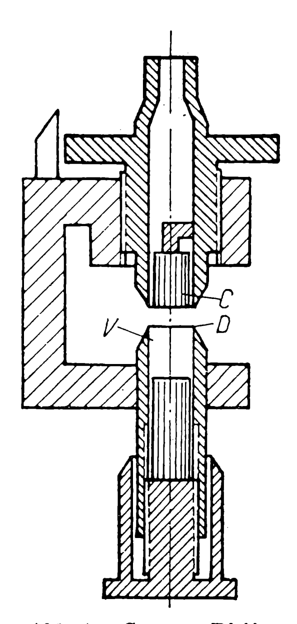


Abb. 1. GALTON-Pfeife

Der Gasstrahl-Generator ist in ähnlicher Weise wie die GALTON-Pfeife aufgebaut und unterscheidet sich von ihr nur dadurch, daß die Luft oder irgendein anderes Gas aus der Düse mit Überschallgeschwindigkeit ausströmt. Die Ultraschallschwingungen entstehen dabei durch periodische Druckschwankungen, die sich längs des ausströmenden Gasstrahles ausbilden. Der Resonator entspricht dem der GALTON-Pfeife. Die Frequenz der Schwingungen liegt je nach den Dimensionen des verwendeten Resonators zwischen Bruchteilen eines Hz und $132 \cdot 10^3$ Hz; bei Verwendung von Wasser-

stoff können sogar Frequenzen bis zu $500 \cdot 10^3$ Hz erzielt werden. Im Frequenzbereich von $11 \cdot 10^3$ bis $17 \cdot 10^3$ Hz erreicht man mit dem beschriebenen Generator eine Schalleistung von 136 W. Bei physikalisch-chemischen Untersuchungen findet jedoch auch der Gasstrahl-Generator trotz der mit ihm erzielbaren kräftigen Ultraschallschwingungen keine Anwendung.

Schall- und niederfrequente Ultraschallschwingungen können auch mit Sirenen gewöhnlicher Scheibenbauart [15] erzeugt werden. Beträgt die Anzahl der Rotorzähne und der Öffnungen im Stator je 100, so kann man bei entsprechend weitgehender Änderung der Drehzahl Frequenzen von $3 \cdot 10^3$ bis $34 \cdot 10^3$ Hz erzielen. Die Schalleistung derartiger Sirenen beträgt ca. 2000 W.

Um intensive Ultraschallwellen in Flüssigkeiten hervorzurufen, kann man schließlich eine für diesen Zweck abgewandelte GALTON-Pfeife benutzen [308], deren Aufbau schematisch in Abb. 2 gezeigt ist. Die Flüssigkeit wird durch entsprechenden Druck gezwungen, mit hoher Geschwindigkeit aus dem engen Spalt A auszuströmen. In der Nähe des Spaltes und parallel zu ihm ist eine Stahlplatte B besonderer Form als Resonator angeordnet. Man verändert den Abstand zwischen Spalt und Stahlplatte so lange, bis Resonanz eintritt und somit kräftige Ultraschallschwingungen einsetzen. Die mit dem Generator erzielbare emulgierende Wirkung ist äußerst intensiv, so daß in sehr kurzer Zeit (Sekunden) Emulsionen von hohem Dispersionsgrad hergestellt werden können. Da der Generator zur Beschallung großer Flüssigkeitsmengen geeignet ist, kann mit seiner Einführung in der Industrie gerechnet werden.

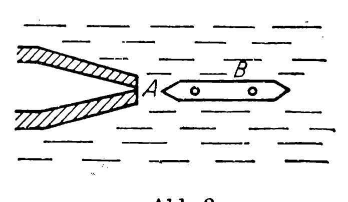


Abb. 2.
Ultraschallpfeife für Flüssigkeiten

In der Praxis werden für physikalisch-chemische Untersuchungen fast ausschließlich piezoelektrische oder magnetostriktive Schallgeber verwandt.

Bei ersteren wird von der bekannten Eigenschaft einiger Kristalle, sich unter der Einwirkung von Zug- oder Druckkräften elektrisch aufzuladen, Gebrauch gemacht. Man beobachtet diese Eigenschaft außer an Quarzkristallen auch an Turmalin-, Seignettesalz, Bariumtitanat und einigen anderen Kristallen. Meist verwendet man als Ultraschallgeber Platten, die nach besonderen Gesichtspunkten aus Quarzkristallen herausgeschnitten werden.

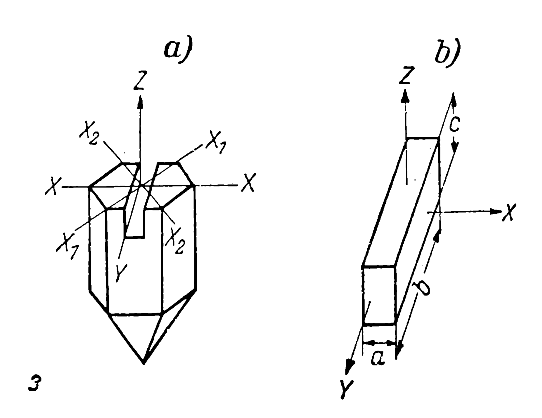


Abb. 3. Quarzkristall und X-Schnitt

Der Quarzkristall (Abb. 3) besitzt eine dreizählige Achse (Z-Achse) und senkrecht zu dieser drei zweizählige Achsen XX, X_1X_1, X_2X_2; die Z-Achse wird als optische Achse bezeichnet, die XX-Achsen dagegen nennt man polare oder elektrische Achsen.

Wird eine nach Abb. 3 geschnittene Quarzplatte (CURIE- oder X-Schnitt) in Richtung der X-Achse durch eine gleichmäßige Zugkraft F_x beansprucht, so tritt auf der in positiver Richtung der X-Achse liegenden Fläche bc eine positive elektrische Ladung $+e$ auf. Auf der gegenüberliegenden Fläche bildet sich gleichzeitig eine negative Ladung von gleicher Größe aus. Die Größe der Aufladung ist von den Abmessungen der Platte unabhängig und eindeutig durch die Beziehung

$$e = d_{11} F_x$$

gegeben. Der Koeffizient d_{11}*) hat für Quarz den Wert $6{,}4 \cdot 10^{-8}$, wenn die Kraft in dyn und die Ladung in absoluten elektrostatischen Einheiten eingesetzt wird.

Geht die Dehnung in Druck über, so wechseln die Ladungen ihr Vorzeichen. Auf den anderen Flächen des Parallelepipeds treten dabei keine Ladungen auf.

Erfolgt nun die Dilatation oder Kompression in Richtung der Y-Achse, so entstehen wiederum Ladungen auf den Flächen bc, jedoch mit dem Unterschied, daß die Fläche, die sich bei Dilatation in Richtung der X-Achse positiv auflud, jetzt bei Dilatation in Richtung der Y-Achse eine negative Aufladung erfährt und umgekehrt. Die Ladungsgröße hängt in diesem Fall vom Verhältnis der ladungstragenden Fläche bc zur mechanisch beanspruchten Fläche ac nach der Gleichung

$$-e = d_{11} \frac{bc}{ac} F_y$$

ab. Auf den anderen Flächen entstehen auch jetzt wiederum keine Ladungen. Kompression oder Dilatation der Platte in Richtung der Z-Achse hat keinerlei Aufladungen zur Folge.

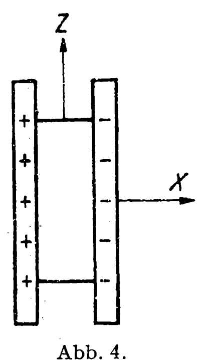


Abb. 4. Quarzkristallplatte im elektrischen Feld

Der piezoelektrische Effekt ist umkehrbar, d. h., bei Anlegen eines äußeren elektrischen Kraftfeldes erfährt die Kristallplatte eine entsprechende Deformation. Wird die Platte etwa nach Abb. 4 zwischen die Elektroden eines geladenen Kondensators gebracht, so dehnt sie sich in Richtung der X-Achse bei gleichzeitiger Kompression in Richtung der Y Achse. Ein Wechsel der Ladungsvorzeichen hat eine entsprechende Umkehr der Verformungserscheinungen zur Folge.

*) Piezoelektrischer Modul. (Anm. des Übersetzers)

Die relative Dilatation x_x der Platte in Richtung der X-Achse ist in dem betrachteten Fall durch die Beziehung

$$x_x = d_{11} E_1$$

gegeben, wobei E_1 die elektrische Feldstärke = Potentialgradient $\frac{U}{d}$ ist.

Die Gesamtdilatation ist bei gegebenem Potentialunterschied unabhängig von den Abmessungen der Platte, was durch folgendes Zahlenbeispiel erläutert sein möge. Mit $a = b = c = 1$ cm und $U = 1000$ V ergibt sich

$$E_1 = \frac{U}{d} = \frac{1000}{300} \text{ [CGS]},$$

$$x_x = d_{11} E_1 = 6{,}4 \cdot 10^{-8} \frac{1000}{300} = 21{,}3 \text{ Å}.$$

Bei einer Potentialdifferenz von 1000 V wird also die 1 cm starke Quarzplatte um ca. 20 Å dilatiert. Besitzt die Quarzplatte nur eine Stärke von 0,1 cm, so wächst bei gleichem Potentialunterschied die Feldstärke und damit auch die relative Dilatation auf den 10fachen Wert an, die Gesamtdilatation ändert sich also nicht.

In ein elektrisches Wechselfeld gebracht, deformiert sich die Quarzplatte im Takt mit den Feldänderungen. Wie jedoch aus obiger Rechnung ersichtlich ist, sind die von der Platte ausgeführten Schwingungen nur sehr schwach. Man erregt daher die Quarzplatte in der Regel in ihrer Eigenfrequenz.

Um eine bessere Abgabe der Schallenergie zu erzielen, legt man den Schwingquarz in eine Flüssigkeit, vornehmlich in eine solche mit gutem Isolationsvermögen, wie Transformatorenöl. Dies gestattet, den Potentialunterschied der Plattenflächen wesentlich zu steigern, ohne Randüberschläge befürchten zu müssen. Die Schwingamplitude eines in der Resonanzfrequenz erregten Quarzes läßt sich nach der Formel

$$x_r = x_s \frac{m}{\pi}$$

berechnen; hierin bedeutet x_s die Dickenänderung unter der Einwirkung eines Gleichfeldes gleicher Feldstärke und m das Verhältnis der Schallwiderstände des Quarzes zu denen des ihn umgebenden Mediums. Der Schallwiderstand (Produkt aus Schallgeschwindigkeit und Dichte des betreffenden Stoffes) beträgt für Quarz $1{,}65 \cdot 10^6$ [CGS] und für Transformatorenöl $1{,}4 \cdot 10^5$ [CGS]. Es ist also in diesem Fall $m \approx 10$ und die Resonanzamplitude etwa dreimal so groß wie die statische Dickenänderung x_s.

Wie von I. T. SOKOLOW [16] beobachtet wurde, beträgt die maximal zulässige Spannung, mit der eine Platte erregt werden kann, ohne Schaden zu erleiden, etwa $1{,}5 \cdot 10^3$ V pro mm Plattendicke für Platten von 2 bis 8 mm Stärke. Bei stärkeren Platten kann je Millimeter Dicke eine höhere Spannung angelegt werden. So wurde eine Platte, deren Stärke 10 mm bei einem Durchmesser von

60—70 mm betrug, mit einer Wechselspannung von 34 kV erregt, ohne während des Betriebes irgendwelche Beschädigungen zu erleiden. Bei Überschreitung des zulässigen Potentialunterschiedes wird die Platte infolge mechanischer Überbeanspruchung zerstört.

Die folgenden Zahlenangaben mögen eine Vorstellung von der Größenordnung der Werte geben, wie sie bei der Erzeugung von Ultraschall durch Quarzschwinger auftreten [16]. Eine in Transformatorenöl befindliche 6 mm starke Quarzplatte mit einer Strahlungsfläche von 15,2 cm², die in ihrer Eigenfrequenz durch eine Wechselspannung von 8 kV erregt wird, strahlt eine Schalleistung von ca. 12 W mit einer Intensität (Schallstärke) $I = 0{,}8\ \mathrm{W/cm^2}$ ab. Der dabei im Öl entstehende Wechseldruck P beträgt ca. 1 at. Die Schallschnelle*) $\dot{x}\,[P = \varrho v \dot{x}]$ hat einen Wert von 7,3 cm/s, die Beschleunigung bei der Frequenz 488 kHz beträgt dementsprechend $22{,}5 \cdot 10^6\ \mathrm{cm/s^2}$. Die Dickenänderung x ist gleich 240 Å.

Die Grundfrequenz der Eigen-Dickenschwingungen einer Quarzplatte (X-Schnitt) ist durch die Abmessungen der Platte bestimmt und ergibt sich aus der Gleichung

$$f = \frac{1}{2d}\sqrt{\frac{C_{11}}{\varrho}},$$

worin d die Stärke der Platte (in cm), C_{11} die Elastizitätskonstante in Richtung der X-Achse und ϱ die Dichte des Quarzes bedeuten. Durch Einsetzen der entsprechenden Werte finden wir

$$f = \frac{284 \cdot 10^3}{d}\ [\mathrm{Hz}].$$

Die Wellenlänge der elektromagnetischen Schwingungen des Generators, die der Eigenfrequenz einer gegebenen Quarzplatte von der Stärke d (in mm) entspricht, ergibt sich aus der Formel

$$L\ [\mathrm{m}] = 107\ d\ [\mathrm{mm}],$$

107 m/mm ist der sogenannte Wellenkoeffizient.

Gegenwärtig werden Quarzplatten verschiedenster Form mit Stärken von $\approx 0{,}05$ bis ≈ 13 mm hergestellt. Bei Erregung in ihrer Grundschwingung erzeugen diese Platten Ultraschallwellen mit Frequenzen von 220 bis 57000 kHz. Zur Erzielung noch höherer Frequenzen erregt man die Quarzplatte in ihren Oberschwingungen. S. J. SOKOLOW [17] hat auf diesem Wege Ultraschallschwingungen mit einer Frequenz von ungefähr 10^9 Hz erzeugt, was nach seiner Meinung noch nicht die Grenze des Möglichen darstellt**).

Zu beachten ist, daß X-Schnitt-Quarzplatten Nebenwellen aufweisen, d. h., sie besitzen mehrere dicht beieinander liegende Resonanzfrequenzen, die alle der gleichen Oberwellenordnungszahl entsprechen. Zur Bekämpfung des

*) Als Schallschnelle bezeichnet man die Wechselgeschwindigkeit der schwingenden Teilchen. (Die Red.)

**) Zur Erzeugung dieser Frequenz wurde eine kleine Quarzplatte in ihrer 16. Oberschwingung erregt.

Nebenwellengehalts wurden bereits mehrere Verfahren angegeben [299]. Große Bedeutung hat dabei, wie sich erwies, die Wahl des Verhältnisses Plattenlänge zu Breite (die Plattendicke ist ohne Einfluß). Zur Ermittlung der erforderlichen Abmessungen für einwellige X-Schnitt-Platten kann das Nomogramm in Abb. 5 benutzt werden.

Die Gerade 1 gilt für Schwingungen mit einem Wellenkoeffizienten vom Werte 106, Gerade 2 für solche mit dem Wellenkoeffizienten 104 und Gerade 3 schließlich für Schwingungen mit dem Wellenkoeffizienten 100.

Man kann z. B. aus dem Nomogramm entnehmen, daß bei 300 kHz und 10 mm Plattenbreite die Länge der Platte etwa 14 mm betragen muß, um bei einem Wellenkoeffizienten 100 die gewünschte Nebenwellenfreiheit zu erzielen.

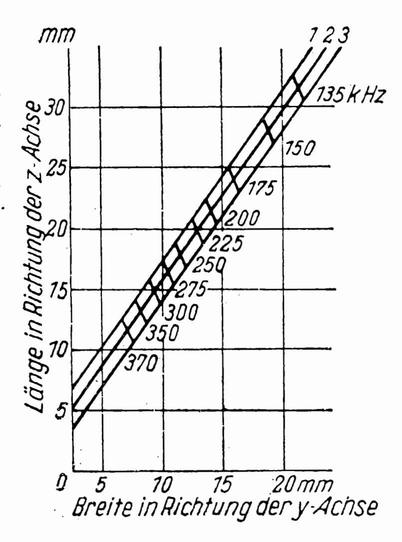


Abb. 5.
Nomogramm zur Dimensionierung nebenwellenfreier Quarzplatten

Weniger Neigung zur Mehrwelligkeit zeigen die sogenannten isoelastischen Platten (Abb. 6). Ihre Form wird so gewählt, daß die vom Mittelpunkt ausgehenden Dilatations-Kompressionsschwingungen alle Stellen des Plattenrandes gleichzeitig erreichen. Außerdem gewährleisten die isoelastischen Platten eine

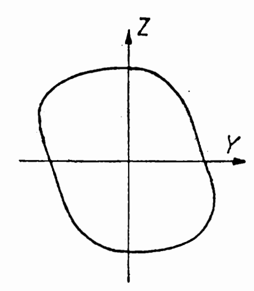


Abb. 6. Plattenform nach STRAUBEL (STRAUBELsche Berandung)

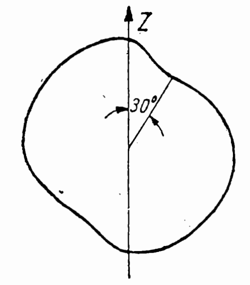


Abb. 7. Empirisch ermittelte Form einer isoelastischen Platte

größere Homogenität des erzeugten Ultraschallfeldes. Eine empirisch gefundene vollkommenere isoelastische Plattenform zeigt Abb. 7. Platten dieser Art ertragen ohne Zerstörungsgefahr wesentlich höhere Spannungen als runde Platten.

Von mehreren Seiten [1, 18, 29] wurde bereits darauf hingewiesen, daß sich bei Ultraschallmessungen eine gewisse Inhomogenität des vom Schwingquarz erzeugten Schallfeldes erschwerend bemerkbar macht. Zur Sichtbarmachung

des Ultraschallfeldes kann man sich des Schlierenverfahrens bedienen [19]. So zeigt Abb. 8 photographische Aufnahmen eines homogenen Feldes (*a*) sowie zweier stark inhomogener Felder (*b*, *c*), wie sie von Quarzen erzeugt werden.

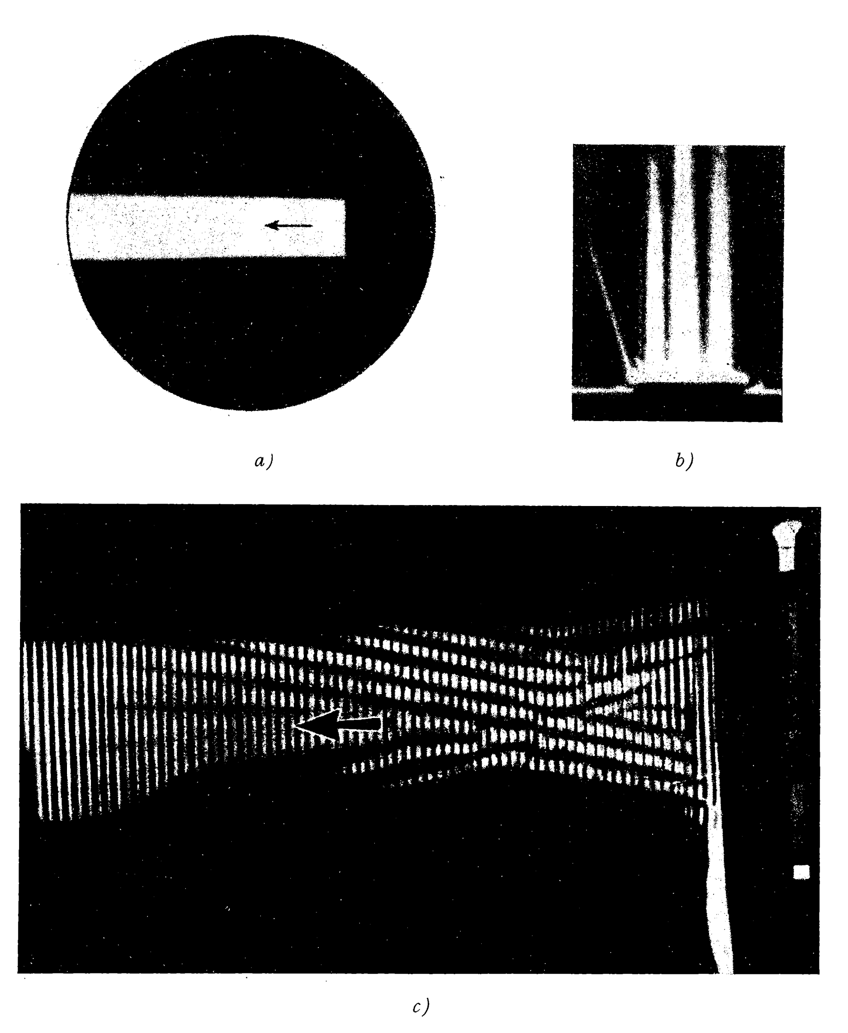


Abb. 8. Ultraschallfelder vor einer schwingenden Quarzplatte. *a*: homogenes Feld; *b*, *c*: inhomogenes Feld

Die nach dem Schlierenverfahren unter Anwendung eines HF-Lichtblitzstroboskopes gewonnene Aufnahme Abb. 8*c* läßt recht deutlich die eigentümliche „Strahlen"-Struktur des Ultraschallfeldes erkennen. Als Ursache dieser Strahlenbildung ist nach S. N. Rshewkin [52] der Umstand anzusehen,

daß die Quarzplatte neben Schwingungen nach Art einer Kolbenmembran auch Biegeschwingungen ausführt. Die stehenden Biegewellen bilden auf der Plattenoberfläche ein Strahlungsgitter, welches zur Entstehung komplizierter Beugungserscheinungen führt.

In der Praxis muß man, um zu einem homogenen Feld zu kommen, mehrere Quarzplatten und verschiedene Arten der Halterung ausprobieren und so durch Versuche die Bedingungen ermitteln, unter denen eine möglichst gute Homogenität gewährleistet ist. Als sehr wirksam für eine Homogenitätssteigerung hat sich die Maßnahme erwiesen, durch entsprechende Blenden den homogensten Teil des Ultraschallstrahles auszublenden. Auch hierbei werden wiederum die besten Ergebnisse mit isoelastischen Platten erzielt.

Zu Verformungen der Wellenfront kann es auch durch eine gewöhnliche Beugung kommen, die dadurch hervorgerufen wird, daß Wellenlänge des Ultraschalles und Plattenabmessungen vergleichbare Größe haben. Man kann dem begegnen, indem man größere Platten verwendet. Es erweist sich hierbei, daß der Plattendurchmesser mindestens 50mal größer als die Wellenlänge des Ultraschalles in der die Quarzplatte umgebenden Flüssigkeit sein muß, wenn die durch gewöhnliche Beugung verursachte Verformung der Wellenfront vernachlässigbar klein sein soll; sie völlig zu vermeiden ist jedoch unmöglich.

In jüngster Zeit ist beobachtet worden, daß mit Bariumtitanat, dessen Dielektrizitätskonstante einen sehr hohen Wert aufweist, unter bestimmten Voraussetzungen ein außerordentlich intensiver piezoelektrischer Effekt erzielt werden kann, der den des Seignettesalzes übertrifft. Da die Eigenschaften des Bariumtitanats im Gegensatz zum Seignettesalz nur geringe Temperaturabhängigkeit besitzen, kann das Bariumtitanat als wertvolles Material zur Herstellung von Ultraschallgebern angesehen werden

Den Aufbau einer einzelnen Elementarzelle des Bariumtitanats zeigt Abb. 9. Das Titan-Atom befindet sich dort im Mittelpunkt des Würfels, indessen steht es in Wirklichkeit mit einem der Sauerstoffatome in stärkerer Bindung als mit den übrigen und ist deshalb auch in Richtung dieser Bindung verschoben. Bei Temperaturen oberhalb 120° C verhindert die Wärmebewegung eine gegenseitige Ausrichtung derartiger Bindungen. Erst bei tieferen Temperaturen kommt es in einzelnen Gebieten von ca. 1 mm³ Größe zu einer Ausrichtung der Titanatom-Verschiebungen in den einzelnen Elementarzellen. Die Gebiete dieser

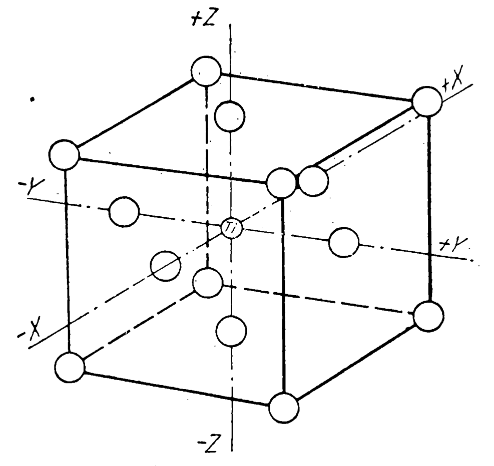


Abb. 9. Elementarkristall des Bariumtitanats. Die Bariumatome bilden die Ecken des Würfels

ausgerichteten Atomverschiebungen erinnern an die Spontanmagnetisierungs-Gebiete in ferromagnetischen Körpern.

Als Folgeerscheinung tritt im Elementarkristall ein inneres elektrisches Feld auf. Die Änderung der Potentialverteilung hat ihrerseits eine Deformation der Zelle zur Folge, was als Ursache der elektrostriktiven Eigenschaften des Bariumtitanats anzusehen ist. In einer Bariumtitanatplatte sind die Richtungen der inneren elektrischen Felder der einzelnen Gebiete mit ausgerichteter Atomverschiebung ungeordnet verteilt. Durch Anlegen eines kräftigen äußeren Gleichfeldes läßt sich jedoch der größte Teil der inneren elektrischen Felder zwangsweise in einer bestimmten Richtung orientieren. Das dabei entstehende innere elektrische Gesamtfeld hält nach Abschaltung des äußeren Feldes die eingestellte Orientierung weiterhin aufrecht. Wird nun eine solche remanent polarisierte Bariumtitanatplatte in ein verhältnismäßig schwaches elektrisches Wechselfeld gebracht, so verursacht dies in der Regel keine Änderung der Gesamtorientierung eines der ausgerichteten Gebiete. Es kann jedoch einzelne der Elementarzellen, die auf der Trennfläche zwischen verschieden orientierten Gebieten liegen, zum Übertritt aus dem einen Gebiet in das andere veranlassen, was sich in einer Formänderung der Platte äußert. Beim Übertritt in der einen Richtung (d. h. während der einen Halbperiode des Wechselfeldes) wird die Platte dicker, beim Übertritt der Zellen in entgegengesetzter Richtung wird sie dünner.

Im Laufe der Zeit kann sich die remanente Polarisation der Bariumtitanatplatte wesentlich verringern. Um dies zu verhindern, fügt man dem Bariumtitanat gewisse Beimengungen hinzu, die die Eigenschaft besitzen, die Orientierung der Verschiebungen in den Elementarzellen aufrechtzuerhalten. Als geeignet erwies sich für diesen Zweck ein Zusatz von 3 bis 4% Bleititanat. Wird eine mit dieser Beimengung versehene Keramik in einem Hochspannungsfeld oberhalb des CURIE-Punktes polarisiert, so bleibt nach Abschaltung des Feldes eine permanente Restpolarisation in der Keramik bestehen, die — sofern die Temperatur unter 70° C liegt — selbst durch ein sehr starkes elektrisches Gegenfeld nicht zum Verschwinden gebracht wird. Zur Illustration dieser Zusammenhänge möge das Diagramm in Abb. 10 dienen, in dem als Abszisse die Feldstärke des angelegten Polarisationsfeldes in V/cm und als Ordinate der in mechanische Energie umgesetzte Anteil der elektrischen Energie (in %) aufgetragen ist. Es gelang mit Platten derartiger Zusammensetzung Schalleistungen bis zu 100 W zu erzielen.

Zu den Vorzügen des Bariumtitanats gehört in erster Linie der hohe Anteil der bei der Polarisation in mechanische Energie umwandelbaren elektrischen Energie sowie die Möglichkeit, Schallgeber von fast beliebiger Gestalt herstellen zu können — so etwa in Form eines Hohlzylinders zur unmittelbaren Aufnahme der zu beschallenden Flüssigkeit. Zu erwähnen ist auch der außerordentlich hohe piezoelektrische Modul des Bariumtitanats. Er beträgt nach statischen Messungen [20] an polykristallinen Proben $d_{11} = 3{,}2 \cdot 10^{-6}$ el. st. Einheiten.

Ein Wert von der gleichen Größenordnung wurde auch bei dynamischen Messungen gefunden. Der piezoelektrische Modul des Bariumtitanats ist somit etwa 100 mal größer als der des Quarzes.

Für viele piezoelektrische Geräte werden seit einiger Zeit Seignettesalz-Kristalle verwendet (Kristallmikrofone, Vibrometer, Tonabnehmer usw.). Als Material zur Herstellung von Schallgebern wird Seignettesalz nur selten ver-

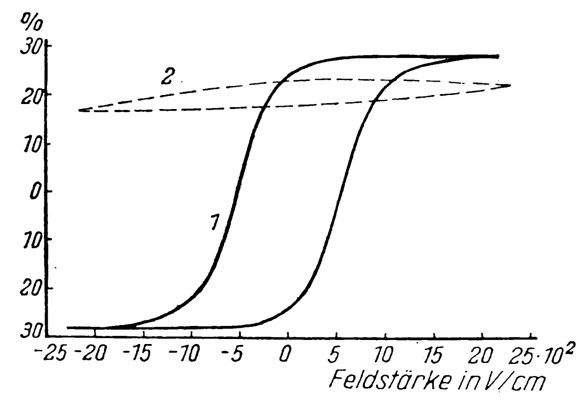


Abb. 10. Remanente Polarisation des Bariumtitanats in einem elektrischen Wechselfeld, *1:* gewöhnliches Bariumtitanat *2:* Bariumtitanat mit Bleititanatzusatz

wendet, was hauptsächlich durch seine geringe mechanische und thermische Widerstandsfähigkeit bedingt ist. Zur Umwandlung mechanischer Schwingungen in elektrische können dagegen Seignettesalz-Kristalle in vielen Fällen vorteilhaft verwendet werden, zumal ihr piezoelektrischer Modul d_{14} fast 150 mal größer als bei Quarz ist*). Die praktische Verwertung dieses Vorteils trifft allerdings des öfteren auf Schwierigkeiten [21].

Zu erwähnen sind schließlich auch Versuche [2], piezoelektrische Schallgeber aus Ammoniumphosphat-Kristallen herzustellen. Die dabei erzielbare Schallleistung ist jedoch nur gering: ein viereckiges $NH_4H_2PO_4$-Plättchen von 1,7 mm Stärke ergab mit einer abstrahlenden Fläche von 15×15 mm² Ultraschallschwingungen von 2,5 W Leistung im Frequenzbereich von 0,8 bis 7,5 MHz. Die Grenzspannung, bei der das Plättchen zu Bruch ging, betrug 700 V.

Von wesentlicher Bedeutung für das einwandfreie Arbeiten eines piezoelektrischen Schallgebers ist die zweckentsprechende Befestigung des Schwingkristalles. Sollen nur geringe Ultraschalleistungen in isolierenden Flüssigkeiten erzeugt werden, so kann eine Quarzhalterung nach Art der in Abb. 11 dargestellten benutzt werden. Die Quarzplatte *1* ruht hierbei auf einer polierten Unterlage *2* aus Kupfer, die eine der beiden Elektroden darstellt und ihrerseits auf der Hartgewebe-Grundplatte *3* befestigt ist. Auf die Quarzplatte wird ein Kupferrahmen mit Öffnung zum Durchtritt der Ultraschallwellen aufgelegt.

---

*) Der Modul d_{14} bezieht sich auf die Schubverformung des Seignettesalz-Kristalles.

Durch Schrauben *5* und Federn *6* gespannt, drückt er eine dünne Metallfolie gegen die obere Fläche des Schwingquarzes. Die Metallfolie dient als zweite Elektrode zur Zuführung der Wechselspannung. Die ganze Anordnung wird in ein mit Transformatorenöl gefülltes Gefäß gestellt, in dem sie durch die Fußschrauben *7* in die gewünschte Lage gebracht werden kann.

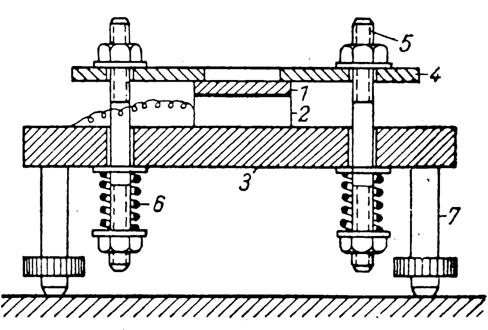


Abb. 11. Quarzhalterung

Will man besonders kräftige Schwingungen erzielen, so kann eine Anordnung benutzt werden, bei der der Quarz nicht auf einer massiven Metallplatte, sondern auf einem mit dünner Folie bezogenen Zylinder gelagert wird [298]. An der Grenzfläche mit der Luft werden die Ultraschallwellen reflektiert, so daß es praktisch nur zu einer Abstrahlung in die Flüssigkeit kommt. Es gelingt so auf einfache Weise, die Intensität der Strahlung ungefähr zu verdoppeln. Zur Befestigung von Quarzen, die bei kleiner Schalleistung unmittelbar in die zu beschallende Flüssigkeit eingebracht werden sollen, wurde eine Vielzahl der verschiedensten Verfahren angegeben. Eine recht günstige Quarzhalterung zeigt Abb. 12. Der Schwingquarz Q befindet sich in einem Halter, der über ein Gelenk S_1 mit dem drehbaren und in der Höhe verstellbaren Hartgummistab H verbunden ist. Das Gelenk S_1 gestattet, den Halter in verschiedene Lagen zum Stab H zu bringen, der durch die Feder F_2 in der gewünschten Höhe festgehalten wird. Im Isolierstück I sitzen zwei Metallplatten A und B, von denen A eine Öffnung für den ungehinderten Durchtritt der Ultraschallwellen besitzt. B trägt eine Schraube S_2 mit Feder F_1, durch die der Quarz über eine als Elektrode dienende Metallplatte P einerseits und eine dünne Metallfolie F andererseits gegen den Rahmen A gepreßt wird. Der Quarz kann mit dieser Halterung in der jeweils gewünschten Lage festgestellt werden.

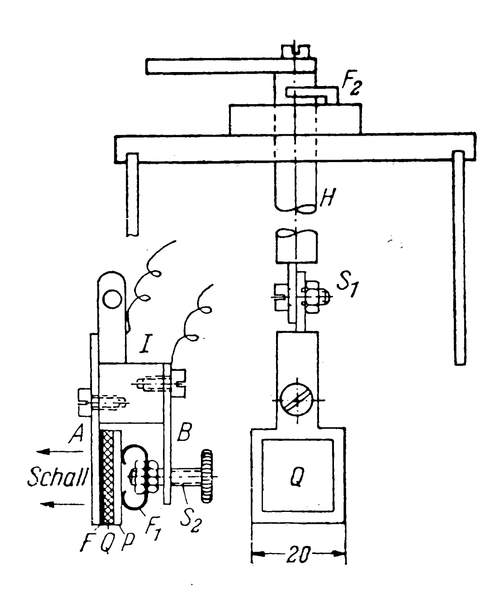


Abb. 12. Universal-Quarzhalterung

Wird der Quarz in Luft betrieben, so können — insbesondere bei Benutzung der noch zu besprechenden

Oszillatorschaltung — Kontaktschwierigkeiten auftreten. Gewöhnlich sind die abstrahlende und die ihr gegenüberliegende Fläche des Quarzes versilbert, und die Stromzuführung zur abstrahlenden Fläche erfolgt über einen federnden Kontakt. Dieser kann, wenn er schlecht konstruiert ist, leicht zu einem Abreißen der Quarzschwingungen Anlaß geben — ist nämlich die Federspannung zu groß, so setzen die Schwingungen wegen des zu hohen Druckes auf den Quarz aus, während bei zu geringer Federspannung die Schwingungserzeugung infolge Abhebens des oberen Kontaktteiles von der versilberten Oberfläche des Quarzes aussetzen kann.

Die zur Erregung des Schwingquarzes benötigte Wechselspannung wird durch Röhrengeneratoren erzeugt.

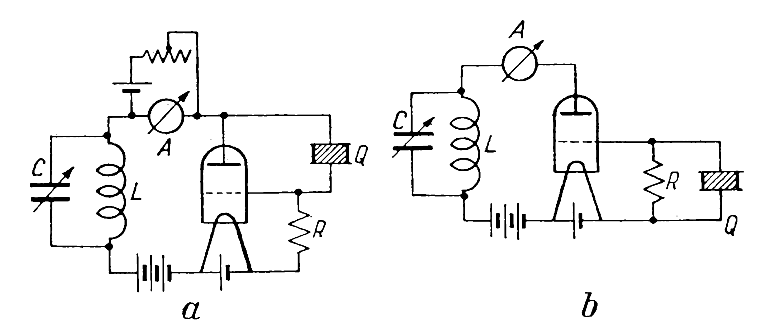


Abb. 13. Quarz in Oszillatorschaltung

Es gibt eine Vielzahl verschiedener Generatorschaltungen, die sich — sofern sie mit der Eigenfrequenz des Quarzes schwingen — grundsätzlich nach der Art der Schaltung des Quarzes in die zwei Gruppen der Oszillatorschaltungen und der Resonatorschaltungen unterteilen lassen. Zwei bekannte Oszillatorschaltungen zeigen Abb. 13*a* und *b*. Bei der Schaltung *a* liegt der Quarz zwischen Gitter und Anode, während er in der Schaltung *b* zwischen Gitter und Kathode liegt.

Der Schwingungseinsatz läßt sich bei Oszillatorschaltungen am größeren Ausschlag eines im Anodenkreis liegenden Thermoinstruments oder aber auch am Zurückgehen des Zeigers eines an der gleichen Stelle eingeschalteten Gleichstrom-Milliampèremeters erkennen, das die Gleichstromkomponente des Anodenstroms erfaßt.

Haben die Eigenfrequenzen des Schwingkreises und des Quarzes benachbarte Werte, so bewirken Kapazitätsänderungen des Abstimmkondensators *C* bestimmte Änderungen der Gleich- und Wechselstromkomponente des Anodenstroms, deren Verlauf aus Abb. 14 hervorgeht.

Im Moment des Schwingungseinsatzes fällt die Gleichstromkomponente steil ab (Sprung von Punkt *2* auf Punkt *3* der gestrichelten Kurve), während

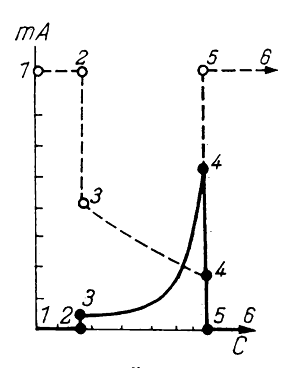


Abb. 14. Änderung der Gleich- und Wechselstromkomponente des Anodenstroms in Abhängigkeit von der Schwingkreiskapazität C

die Wechselstromkomponente des Anodenstroms gleichzeitig anwächst (von Punkt *2* bis Punkt *3* der voll ausgezogenen Kurve).

Durch entsprechendes Variieren der Kapazität läßt sich die Gleichstromkomponente auf ein Minimum herabdrücken, wobei allerdings die Schwingungen instabil werden und leicht abreißen.

Das Einsetzen und Abreißen der Schwingungen läßt sich auch ohne Strommesser am typischen Knackgeräusch eines in den Anodenkreis geschalteten Kopfhörers erkennen.

Wird ein Schwingquarz in Oszillatorschaltung betrieben, so erzeugt er nicht nur Ultraschallschwingungen, sondern wirkt gleichzeitig als frequenzstabilisierendes Element des Generators, weshalb sich Schaltungen dieser Art durch große Frequenzkonstanz der erzeugten Schwingungen auszeichnen. Andererseits ist aber der Quarz in einer Oszillatorschaltung schwerer zum Schwingen zu bringen als in Resonatorschaltungen, bei denen er parallel zum Abstimmkreis liegt. Schaltungen letzterer Art können beliebige Quarzplatten als Ultraschallgeber enthalten, während bei Oszillatorschaltungen nicht jede Quarzplatte für diesen Zweck verwendbar ist. Schließlich sind die Anwendungsmöglichkeiten eines Ultraschallgenerators in Oszillatorschaltung auf die Untersuchung von gas- oder dampfförmigen Medien beschränkt, da in Flüssigkeiten wegen des hohen Dämpfungsdekrements keine Selbsterregung des Quarzes zu erzielen ist.

Um den Schwingungseinsatz in der Oszillatorschaltung zu erleichtern, ersetzt man mitunter den Gitterableitwiderstand durch eine Drossel. Bei geringer Induktivität unterstützt dann die Drossel die Selbsterregung des Quarzes. Jedoch nimmt mit Erreichen eines bestimmten Induktivitätswertes die Oszillatorschaltung den Charakter einer Resonatorschaltung an.

Schaltungen mit parallel zum Schwingkreis angeordnetem Quarz, in denen letzterer somit zu erzwungenen Schwingungen angeregt wird, sind in vielfältigsten Ausführungsformen bekannt, unterscheiden sich jedoch kaum durch irgendwelche wesentlichen Vorzüge voneinander. Durchaus befriedigend arbeitet eine einfache Schaltung, wie sie in Abb. 15 dargestellt

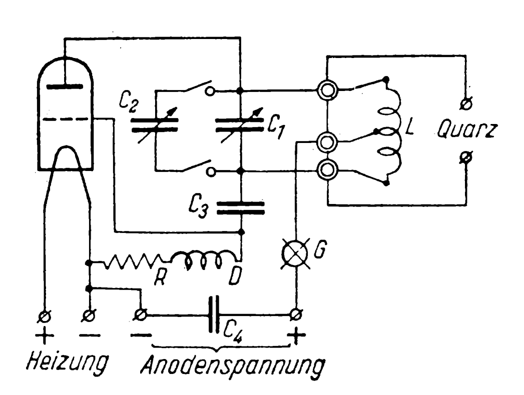


Abb. 15. Schaltung eines einfachen HF-Generators zur Ultraschallerzeugung

ist. Die dazugehörigen Spulendaten für verschiedene Wellenlängen enthält Tabelle 1 (ein * hinter der Angabe des Wellenbereichs bedeutet, daß der Kondensator C_2 hinzuzuschalten ist).

Tabelle 1

Wellenbereich m	Windungszahl der ganzen Spule	Windungszahl zwischen Gitter u. Anode	Spulendurchmesser mm	Steigung mm	Ausführungsform
11—22	2	⅓	100	8	Kupferdraht Ø 3 mm, freitragend
16—32	4	1½	80	4	desgleichen
30—60	9	3	80	4	desgleichen
55—110	14	5	100	2	isolierter Draht einlagig auf Pertinaxkörper
100—170 250—750*	24	9	100	2	desgleichen
140—200 550—2200*	41	14	100	1,7	desgleichen
1100—4000*	90	30	150	1,2	dreilagig, kapazitätsarm auf Pertinaxkörper

Zur überschlägigen Berechnung der für maximale Schwingleistung des Quarzes aufzubringenden elektrischen Generatorleistung mögen folgende Angaben dienen:

Je cm² abstrahlender Fläche des Quarzes werden etwa 8 W benötigt. Von der gesamten zugeführten Leistung werden ca. 10% in Ultraschallschwingungen umgesetzt, während die restlichen 90% für Verluste verschiedener Art anzusetzen sind. Für die Größe der anzulegenden Wechselspannung gelten die auf S. 8 gemachten Angaben.

Häufig benutzt man zur Ultraschallerzeugung auch Generatoren in Gegentaktschaltung, von denen eine in Abb. 16 wiedergegeben ist. Die Ankopplung des Quarzes an den Generator erfolgt hier induktiv. Unter Verwendung von HF-Pentoden ist es mit einem derartigen Generator gelungen, stabile Schwingungen in einem Frequenzbereich von 7 bis 30 MHz zu erzielen [4].

Die stabilisierende Wirkung des parallel zum Schwingkreis geschalteten Quarzes ist nicht groß, insbesondere dann nicht, wenn der Quarz in Flüssigkeiten eingetaucht wird — durch den Druck der auf ihm lastenden Flüssigkeitssäule wird seine Resonanzspitze stark abgestumpft. Man ist daher gezwungen, für Messungen, die alle mit einer bestimmten, genau einzuhaltenden Frequenz durchgeführt werden sollen, besonders stabilisierte Generatorschaltungen zu benutzen. Eine der hierfür in Frage kommenden Schaltungen zeigt Abb. 17 [1].

Die erste Stufe dieser Schaltung stellt einen gewöhnlichen Oszillator dar, dessen Frequenz durch den Quarz R_1 stabilisiert ist. Die hier erzeugten Schwin-

gungen werden in der anschließenden Stufe verstärkt und dann dem Gitter einer Leistungsröhre zugeführt.

Im Anodenkreis der Leistungsröhre liegt ein aus L_2 und C_2 gebildeter Schwingkreis, an den der als Schallgeber dienende zweite Quarz Q_2 geschaltet wird. Beide Quarze müssen in ihrer Eigenfrequenz übereinstimmen. Um dies zu erreichen, genügt es, sie aus ein und derselben Platte zu schneiden.

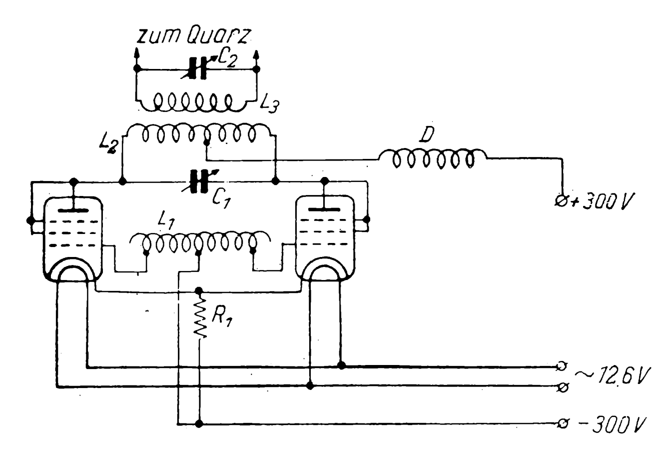


Abb. 16. Gegentaktgenerator

Bei vielen Messungen spielt jedoch die Frequenzkonstanz keine wesentliche Rolle. Man kann dann auf frequenzstabilisierte Sender verzichten und sich lediglich auf eine laufende Überwachung der Generatorfrequenz beschränken.

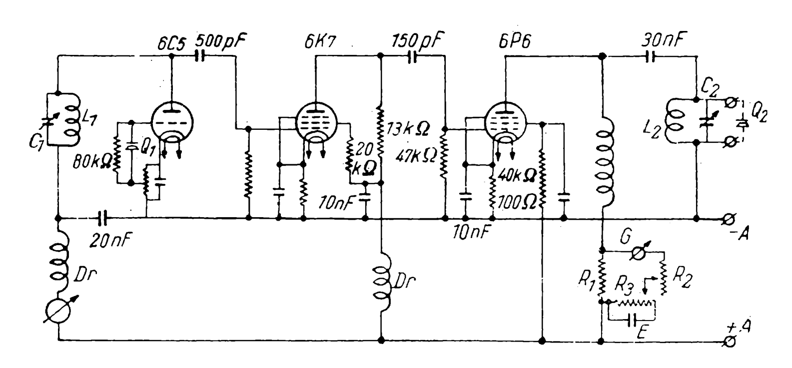


Abb. 17. Stabilisierte Generatorschaltung

Die gegenwärtig zu diesem Zweck verwendeten Geräte lassen sich im wesentlichen in die zwei Gruppen der Resonanz-Wellenmesser und Überlagerungs-Wellenmesser zusammenfassen.

Grundsätzlich stellen Resonanz-Wellenmesser Schwingkreise dar, die aus einem Drehkondensator und einem Satz Selbstinduktionsspulen gebildet werden. Gewöhnlich gehören zu jedem Wellenmesser noch Eichtafeln, aus denen die zum jeweiligen Drehwinkel des Kondensators gehörigen Werte der zu messenden Frequenz abgelesen werden können.

Der Meßvorgang besteht darin, daß der Wellenmesser induktiv an den zu prüfenden Sender angekoppelt und dann der Drehkondensator (evtl. unter Verwendung verschiedener Spulen) gedreht wird, bis Resonanz des Wellenkreises mit den zu messenden Schwingungen eintritt. Zur Resonanzanzeige besitzt der Wellenmesser entweder eine Glühlampe oder ein Thermogalvanometer.

Die sowjetische Industrie liefert Resonanz-Wellenmesser für einen äußerst großen Frequenzbereich. Einige wesentliche Daten derselben mögen nachstehend genannt sein.

Resonanz-Wellenmesser *)

Type	Frequenzbereich	Meßfehler in %
ДВ-2	100 bis 2000 kHz	± 0,3
КВ-5	2000 bis 20000 kHz	± 0,3
ВУ-1	50 bis 20000 kHz	± 0,3
УВ-III	20 bis 100 MHz	± 0,3

Überlagerungswellenmesser stellen Oszillatoren mit geeichter Frequenz dar. Die Frequenzmessung wird hier auf die Beobachtung der Schwebungsfrequenz zurückgeführt, die entsteht, wenn der Oszillatorfrequenz die zu messende Frequenz überlagert wird. Das Prinzip der Messung erläutert die Abb. 18. Die vom Oszillator und vom zu prüfenden Sender erzeugten Schwingungen werden gleichzeitig einem Kreis zugeführt, der Gleichrichter und Kopfhörer enthält. In diesem Gleichrichterkreis treten dann nicht nur die beiden zugeführten Frequenzen f_0 und f_x auf, sondern u. a. auch deren Differenzfrequenz $F = f_0 - f_x$, Schwebungsfrequenz genannt. Ist die Differenz $(f_0 - f_x)$ nicht groß, so kann die Schwebungsfrequenz mit dem Kopfhörer abgehört werden. Durch Ändern der Oszillatorfrequenz kann man schließlich erreichen, daß $f_0 = f_x$ und damit $F = 0$ wird (Schwebungsnull). Damit besteht die Möglichkeit, den gesuchten Frequenzwert direkt von der Oszillatorskala abzulesen. Praktisch wird allerdings die Messung dadurch etwas erschwert, daß das menschliche Ohr keine Schwingungen wahrnehmen kann, deren Frequenz unterhalb 15 bis 30 Hz liegt. Man begegnet dieser

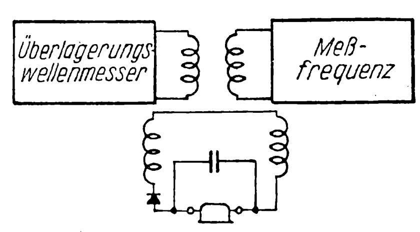


Abb. 18. Prinzip der Frequenzmessung mit einem Überlagerungswellenmesser

*) Anmerkung der Redaktion: Da es sich bei diesen Geräten um sowjetische Konstruktionen handelt, wurden die sowjetischen Typenbezeichnungen beibehalten.

Schwierigkeit auf verschiedene Weise, worüber in Lehrbüchern der HF-Meßtechnik erschöpfende Auskunft zu erhalten ist [23]. Die Genauigkeit der Frequenzbestimmung durch Überlagerungswellenmesser kann 1 Hz oder sogar Bruchteile eines Hz erreichen. Im folgenden mögen einige Daten sowjetischer Überlagerungswellenmesser angeführt sein.

Überlagerungswellenmesser *)

Type	Frequenzbereich	Meßfehler in %
2-ГВД	70 bis 1500 kHz	± ≈ 0,2
2-ГВК	15 bis 30 MHz	± ≈ 0,2
ВГ-2	1 bis 10 MHz	± ≈ 0,01
ПГВ-1	50 bis 30000 kHz	± 0,01—0,02
ВГ-4	20 bis 75 MHz	< 0,5

Seit verhältnismäßig kurzer Zeit haben in der Ultraschall-Untersuchungstechnik auch Impulsverfahren Eingang gefunden. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Untersuchungsmethoden wird hier mit kurzen Ultraschall-Wellenzügen gearbeitet. Zu ihrer Erzeugung dienen besondere Generatorschaltungen, von denen hier die von W. F. Nosdrew benutzte beschrieben sei (Abb. 19). Ihr Kernstück bildet ein gewöhnlicher Oszillator von 15 MHz in Dreipunktschaltung mit einem System der Röhre 3 (Doppeltriode 6H8). Sein Schwingkreis ist jedoch normalerweise durch das leitende zweite Triodensystem derselben Röhre überbrückt, so daß seine Schwingungen erst einsetzen können, wenn dieses zweite Triodensystem durch einen negativen Impuls gesperrt wird. Die Dauer der Schwingungserzeugung ist somit durch die Länge des negativen Impulses gegeben und beträgt hier 1 μs. Während dieser Zeit erzeugt der Oszillator einen Wellenzug, der zur Verstärkung der Röhre 4 (6AC7) zugeführt wird, in deren Anodenkreis ein ebenfalls auf 15 MHz abgestimmter Schwingkreis liegt. An letzteren sind induktiv die zur Schallabstrahlung dienende Quarzplatte und ein veränderlicher Spannungsteiler angekoppelt, von dem die Eingangsspannung für den nachfolgenden Kontrollempfänger abgenommen wird. Dieser enthält 3 HF-Verstärkungsstufen (Röhren 5, 6, 7), einen Diodengleichrichter (Röhre 8) und einen Bildfrequenzverstärker (Röhre 9). Die durch Röhre 8 gleichgerichtete und von Röhre 9 verstärkte Spannung wird den Meßplatten einer Kathodenstrahlröhre zugeführt. Der Empfänger besitzt eine Bandbreite von 1,7 MHz. Die zur Steuerung des Oszillators benötigten Impulse werden in einem Rechteckimpulsgenerator (Röhre 1, 6H7) erzeugt, der mit Gitterstrombegrenzung arbeitet. Anode 1 dieser Röhre ist über eine große Kapazität (0,1 μF) und einen Widerstand von 0,3 MΩ mit dem Gitter des zweiten Triodensystems der Röhre verbunden. Die an der Anode dieses Systems liegenden Spannungsimpulse sind bereits annähernd rechteckförmig. Ihre

*) Anmerkung der Redaktion: Die angegebenen Typenbezeichnungen beziehen sich auf sowjetische Geräte.

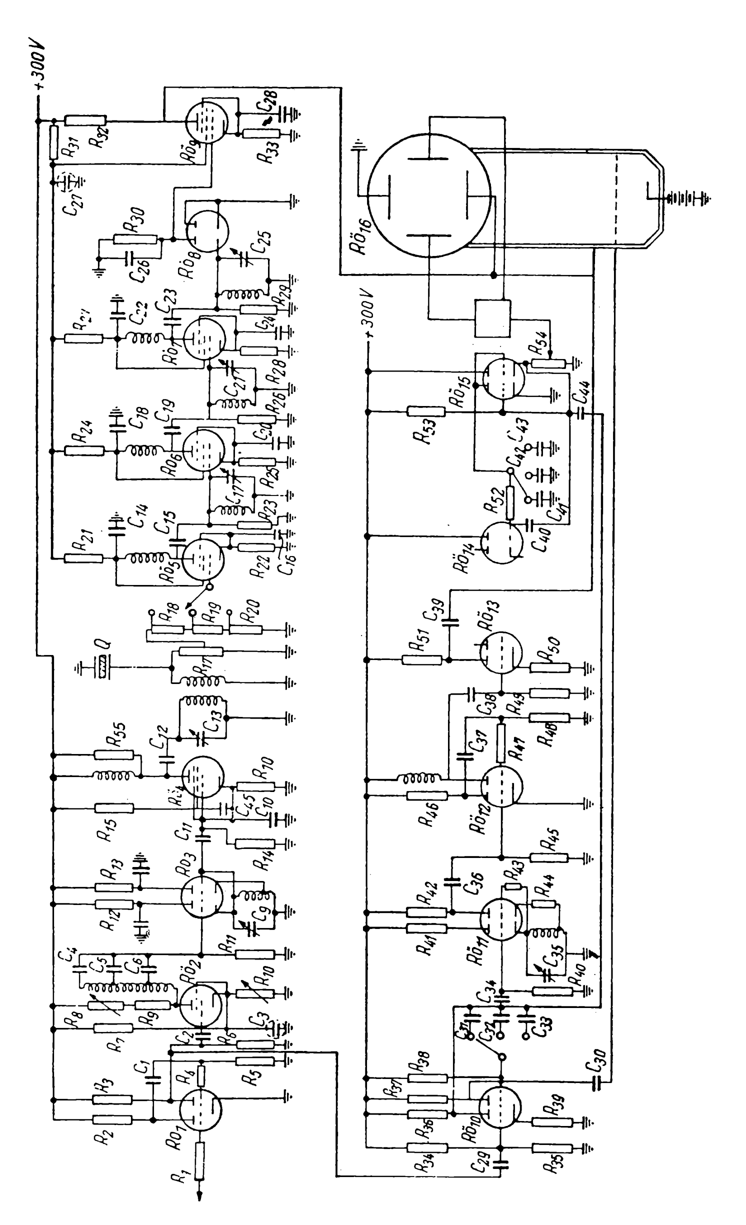


Abb. 19. Schaltung eines Impulsgenerators

Folgefrequenz beträgt 50 Hz, da die Röhre unmittelbar vom Lichtnetz gesteuert wird. Die so gewonnenen Impulse werden einerseits einem Thyratron und weiter — nach Umwandlung in negative Rechteckimpulse — der oben er-

wähnten Oszillatorschaltung (Röhre 2) zugeführt, andererseits aber auch zur Auslösung eines gesperrten Multivibrators (Röhre 10) benutzt.

Der Multivibrator erzeugt, unabhängig von der Form des Auslöseimpulses, negative Impulse von fast rechteckiger Form, deren Vorderflanke zeitlich mit dem Eintreffen des Auslöseimpulses zusammenfällt. Die Dauer der Multivibratorimpulse ist von der Größe des Widerstandes R und der Kapazität C abhängig. Der negative Impuls von der ersten Anode des Multivibrators wird einem Zeitmarkengeber*) und dem Kippgenerator zugeführt.

Letzterer stellt einen etwas abgewandelten Sägezahngenerator dar. Die Ablenkdauer ist durch die Länge des negativen Multivibratorimpulses gegeben, während für die Ablenkgeschwindigkeit die Werte der Kapazitäten C_{41}, C_{42}, C_{43} und des Widerstandes R_{52} maßgebend sind.

Nach anschließender Verstärkung wird die Sägezahnspannung den Zeitplatten der Kathodenstrahlröhre zugeführt.

Da Ablenkbeginn und Vorderflanke des Multivibratorimpulses zeitlich zusammenfallen, entspricht dem Ablenkbeginn auf dem Leuchtschirm somit auch die Vorderflanke des Impulses, mit dem der Ultraschallquarz angeregt wird.

Eine Schaltteilliste zur Abb. 19 enthält die Tabelle 2.

Wenngleich die beschriebene Schaltung auch gewisse Mängel aufweist, so zeichnet sie sich doch durch eine verhältnismäßige Einfachheit aus. Ihr Aufbau dürfte daher jedem Physiko-Chemiker möglich sein.

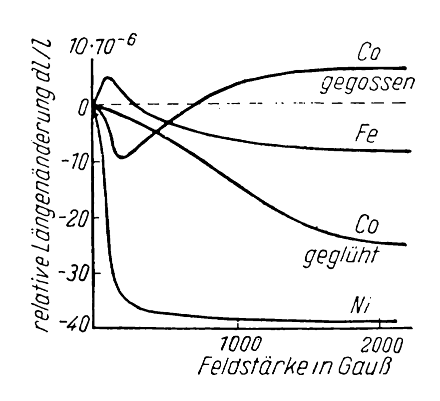


Abb. 20. Magnetostriktionskurve verschiedener Werkstoffe

Neben den Verfahren der piezoelektrischen Schallerzeugung kommen weiterhin Verfahren zur Anwendung, die auf dem magnetostriktiven Prinzip beruhen.

Der magnetostriktive Effekt besteht bekanntlich darin, daß ferromagnetische Körper ihre Abmessungen ändern, wenn sie magnetisiert oder entmagnetisiert werden. Wird ein ferromagnetischer Stab in ein magnetisches Wechselfeld gebracht, so wird seine Länge periodisch ab- und zunehmen. Die relative Längenänderung ist nicht groß, sie beträgt etwa 10^{-6} und ist von den Materialeigenschaften und der Feldstärke des Magnetisierungsfeldes ab-

*) Der Zeitmarkengeber stellt die schwächste Stelle der hier beschriebenen Schaltung dar. Seine Frequenz ist nicht nur von den Daten des Schwingkreises, sondern auch von den Röhreneigenschaften abhängig. Dies macht Maßnahmen zur Konstanthaltung der Röhrenbetriebsbedingungen sowie laufende Überwachung der Frequenz der Steuerkreisschwingungen erforderlich. In einem Präzisionsgerät müßte daher ein quarzstabilisierter Zeitmarkengeber vorgesehen werden.

Tabelle 2

Rö_{1} 6H7	R_{12} = 50 kΩ	R_{42} = 50 kΩ	C_{16} 10^3 pF
Rö_{2} 2050 (Thyr.)	R_{13} = 50 kΩ	R_{43} = 47 kΩ	C_{17} 10 pF
Rö_{3} 6H8	R_{14} = 0,1 MΩ	R_{44} = 50 kΩ	C_{18} 10^3 pF
Rö_{4} 6AC7	R_{15} = 10 kΩ	R_{45} = 1 MΩ	C_{19} 100 pF
Rö_{5} 6AC7	R_{16} = 200 Ω	R_{46} = 50 kΩ	C_{20} 10^3 pF
Rö_{6} 6AC7	R_{17} = 200 Ω	R_{47} = 20 kΩ	C_{21} 10 pF
Rö_{7} 6AC7	R_{18} = 90 Ω	R_{48} = 1 MΩ	C_{22} 10^3 pF
Rö_{8} 6X6	R_{19} = 9 Ω	R_{49} = 0,1 MΩ	C_{23} 100 pF
Rö_{9} 6AC7	R_{20} = 1 Ω	R_{50} = 1 Ωk	C_{24} 10^3 pF
Rö_{10} 6H7	R_{21} = 1 kΩ	R_{51} = 5 kΩ	C_{25} 10 pF
Rö_{11} 6H8	R_{22} = 150 Ω	R_{52} = 0,5 MΩ	C_{26} 100 pF
Rö_{12} 6H7	R_{23} = 5 kΩ	R_{53} = 8 MΩ	C_{27} 10 μF
Rö_{13} $\frac{1}{2}$ 6H7	R_{24} = 1 kΩ	R_{54} = 25 kΩ	C_{28} 35 μF
Rö_{14} $\frac{1}{2}$ 6X6	R_{25} = 150 Ω	R_{55} = 2 kΩ	C_{29} 10^3 pF
Rö_{15} 6H8	R_{26} = 5 kΩ	C_{1} 0,1 μF	C_{30} 0,25 μF
Rö_{16} ЛО — 709	R_{27} = 1 kΩ	C_{2} 0,1 μF	C_{31} 400 pF
R_{1} = 0,5 MΩ	R_{28} = 150 Ω	C_{3} 100 μF	C_{32} —
R_{2} = 50 kΩ	R_{29} = 5 kΩ	C_{4} 250 pF	C_{33} —
R_{3} = 50 kΩ	R_{30} = 10 kΩ	C_{5} 250 pF	C_{34} 0,1 μF
R_{4} = 0,3 MΩ	R_{31} = 3 kΩ	C_{6} 250 pF	C_{35} 10^3 pF
R_{5} = 1 MΩ	R_{32} = 15 kΩ	C_{7} 0,1 μF	C_{36} 10^3 pF
R_{6} = 10 kΩ	R_{33} = 80 kΩ	C_{8} 600 pF	C_{37} 10^3 pF
R_{7} = 50 kΩ	R_{34} = 0,15 MΩ	C_{9} 20 pF	C_{38} 100 pF
R_{8} = 2 MΩ	R_{35} = 40 kΩ	C_{10} 0,1 μF	C_{39} 10^3 pF
R_{9} = 2 kΩ	R_{36} = 27 kΩ	C_{11} 50 pF	C_{40} 2 μF
R_{10} = 10 kΩ	R_{37} = 10 kΩ	C_{12} 300 pF	C_{41} —
R_{11} = 400 Ω	R_{38} = 0,5 MΩ	C_{13} 20 pF	C_{42} —
	R_{39} = 10 kΩ	C_{14} 10^3 pF	C_{43} —
	R_{40} = 1 MΩ	C_{15} 100 pF	C_{44} 0,1 μF
	R_{41} = 50 kΩ		C_{45} 0,1 μF

hängig. Für einen Nickelstab nimmt man [16] die relative Längenänderung gewöhnlich mit $26 \cdot 10^{-6}$ an. Abb. 20 zeigt, wie sich die relative Längenänderung verschiedener Ferromagnetika in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke ändert.

Nach neueren Angaben [294] kann die maximale relative Längenänderung Werte bis zu $100 \cdot 10^{-6}$ erreichen.

Der magnetostriktive Effekt ist temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur wird er geringer, um beim CURIE-Punkt zu verschwinden. Ferner ist der magnetostriktive Effekt umkehrbar, wovon häufig für Meßzwecke Gebrauch gemacht wird. Bringt man nämlich einen Nickelstab in eine Spule, so entstehen in dieser Induktionsspannungen, wenn der Stab elastischen Deformationen in seiner Längsrichtung ausgesetzt wird.

Ein unmagnetisierter Nickelstab, der sich in einer wechselstromdurchflossenen Spule befindet, führt periodische Längenänderungen mit einer Frequenz aus, die gleich der doppelten des Spulenstromes ist. Ohne Vormagnetisierung erfolgt die Längenänderung unabhängig von der Richtung des Spulen-

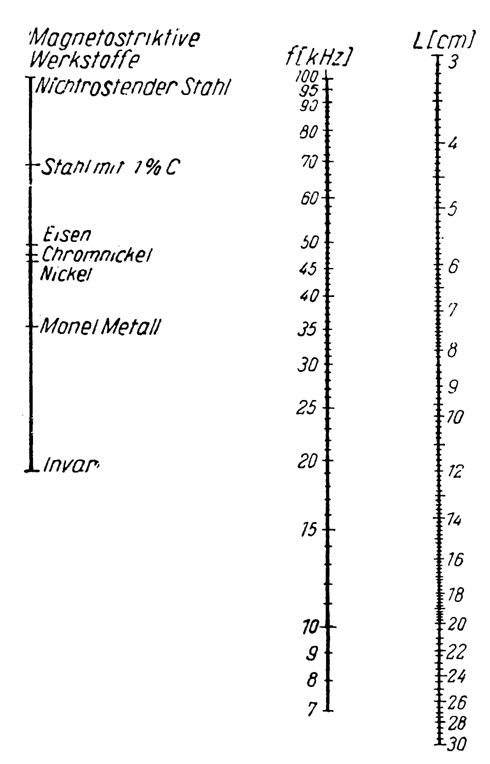


Abb. 21. Nomogramm zur Ermittlung der erforderlichen Stablänge l magnetostriktiver Ultraschallgeber

stromes bzw. des Magnetfeldes. Während einer Halbperiode des Spulenstromes vollzieht sich deshalb ein voller Längenänderungs-Zyklus, d.h. eine volle Schwingung des Stabes. Wird der Stab dagegen entsprechend vormagnetisiert, so vollziehen sich seine Schwingungen im Takt der Wechselstromfrequenz.

Die Amplitude der Stabschwingungen ist in hohem Maße vom Verhältnis der Wechselstromfrequenz zur mechanischen Eigenfrequenz des Stabes abhängig. Im Resonanzfall erreicht die Schwingungsamplitude ein Maximum, das bei entsprechender Feldstärke bis auf $10^{-4} \cdot l$ gebracht werden kann (l = Länge des Stabes). Die Eigenfrequenz eines in der Mitte eingespannten Nickelstabes läßt sich überschlägig nach der Formel

$$f = \frac{2{,}5 \cdot 10^5}{l} \, [\mathrm{Hz}]$$

bestimmen, wobei die Stablänge l in Zentimetern einzusetzen ist.

Gewöhnlich kommt jedoch eine Erregung in der Eigenfrequenz nur bei Frequenzen bis zu 100 kHz in Frage [294]. Die Stablänge für 100 kHz beträgt etwa 2,5 cm. Für höhere Schallfrequenzen benutzt man wieder Oberwellen, da sonst wegen der erforderlichen kleinen Stablängen die Befestigung und Lagerung der Stäbe in den Spulen Schwierigkeiten macht. Zur Berechnung der Länge magnetostriktiver Schwinger kann das Nomogramm der Abb. 21 benutzt werden.

Zur Erzielung höherer Frequenzen verwendet man bisweilen besonders geformte Stäbe; so wurde z. B. mit einem Schwinger nach der Abb. 22 eine Ultraschallfrequenz von 295480 Hz erreicht.

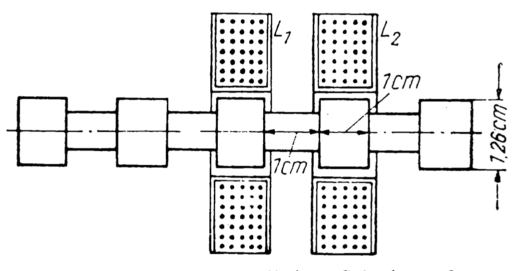


Abb. 22. Magnetostriktiver Schwingstab

Als Material zur Herstellung magnetostriktiver Schwinger werden Nickel sowie verschiedene Legierungen, wie Invar (36% Ni, 64% Fe), Monelmetall (68% Ni, 28% Cu und geringe Zusätze von Fe, Si, Mn, C), Permendur (49% Fe, 49% Co, 2% V) u. a. benutzt.

Die Eigenfrequenz eines Schwingers kann bei gegebenen Abmessungen wesentlich herabgesetzt werden, wenn man ihn aus dünnwandigem Nickelrohr fertigt und dieses mit einem Stoff füllt, in dem die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles kleiner als in Nickel ist. Schließlich lassen sich Schwinger auch aus beliebigen Werkstoffen, ja sogar Isolatoren herstellen, wenn man die hieraus gefertigten Stäbe mit einem Überzug aus magnetostriktivem Material versieht.

Wie von A. I. DANILENKO beobachtet wurde [341], ergeben Hohlschwinger — unter sonst gleichen Bedingungen — intensivere Ultraschallschwingungen als massive Schwinger.

Zur Erregung freier ungedämpfter Schwingungen des magnetostriktiven Schwingers wird dieser häufig unmittelbar in die Schwingkreisspule eingebracht, wie dies Abb. 23 zeigt. Dabei werden Gitter- und Anodenkreisspule zu beiden Seiten der in Stabmitte liegenden Einspannstelle angeordnet. Man kann auch, wie es Abb. 24 zeigt, den Stab in einer besonderen Spule

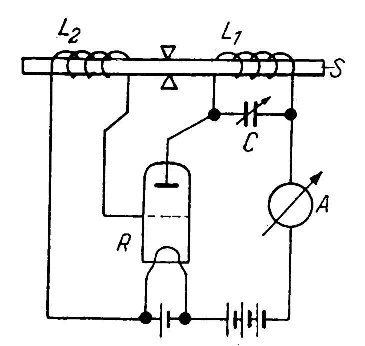


Abb. 23. Einfacher HF-Sender für magnetostriktive Schwinger

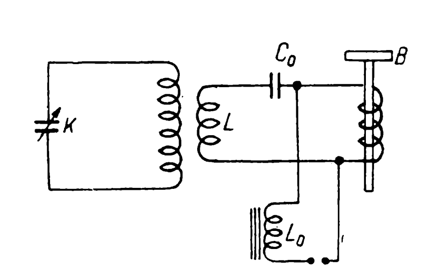


Abb. 24. Ankopplung eines magnetostriktiven Schwingers an den Generatorschwingkreis

schwingen lassen. Zum Nachweis der Stabschwingungen kann man die Anordnung so treffen (Abb. 25), daß durch den Stab in einer Hilfsspule L_3 ein Strom induziert wird. Dabei ist vorher der Strom zu kompensieren, der in dieser Hilfsspule infolge direkter induktiver Beeinflussung durch die Schwingkreisspule entsteht*).

Die Schaltung eines Magnetostriktionssenders, mit dem Schwingungen innerhalb eines großen Frequenzbereiches erzeugt werden können, zeigt Abb. 26.

*) Die Spule L_2 dient zur Vormagnetisierung. (Anm. des Übersetzers.)

Zur Abstimmung auf die verschiedenen Frequenzen dienen die wahlweise anschaltbaren Kondensatoren C_v mit Kapazitätswerten zwischen 25 pF und 7000 pF sowie die Spule L_4 mit 2500 Windungen, ⌀ 13 mm (ca. 60 mH) und Spule L_3 mit etwa 1000 Windungen (ca. 17 mH).

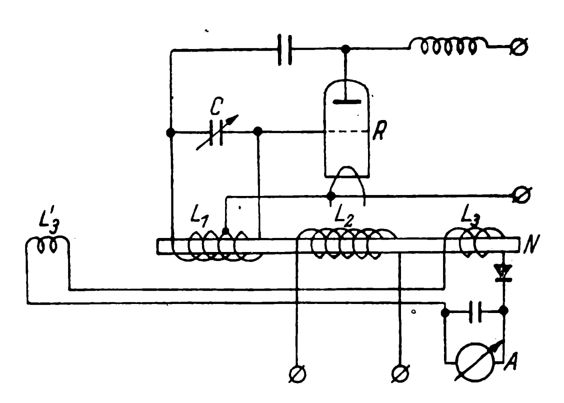


Abb. 25. Magnetostriktiver Ultraschallsender mit Vormagnetisierung und Indikatorkreis

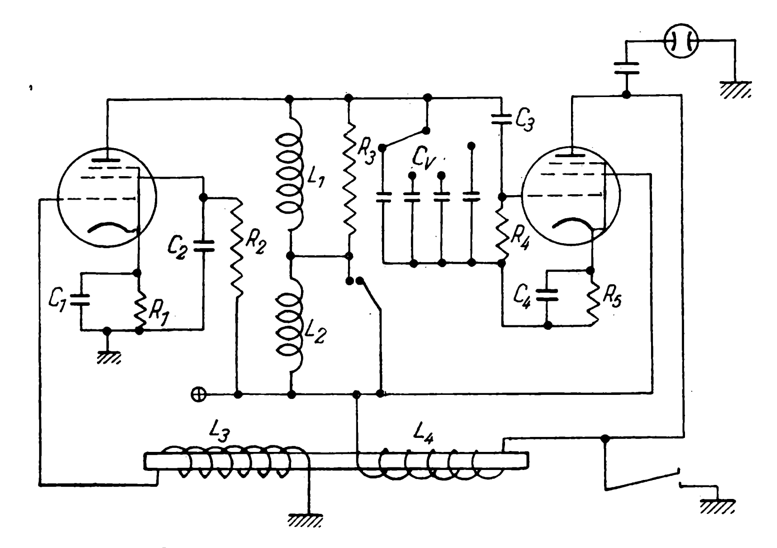


Abb. 26. HF-Generator mit mehreren Frequenzbereichen

Die Senderleistung liegt bei den magnetostriktiven Verfahren in der gleichen Größenordnung wie bei der Erregung piezoelektrischer Schallgeber. Zur Erzeugung intensiver Ultraschallschwingungen mit Hilfe von magnetostriktiven Schwingern werden Generatoren mit einer Leistung von 250 bis 1000 W verwendet.

Mit einem 250-W-Sender wurden bei einer Frequenz von 8,9 kHz Schallschwingungen mit einer Amplitude (des Schwingers) von etwa 30 μ in Luft und 10 μ in Wasser erzeugt [336].

Um eine bessere akustische Leistungsabgabe zu erzielen, bringt man mitunter an den Enden des Nickelstabes breite Aluminiumplatten an (Abb. 27). Bei Befestigung der Stäbe ist darauf zu achten, daß die Einspannstelle mit einem Schwingungsknoten zusammenfällt.

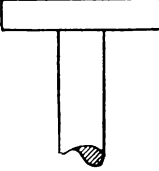


Abb. 27. Abstrahlendes Ende eines magnetostriktiven Schwingstabes

Abb. 28 zeigt die Schaltung eines Senders zur Erzeugung kräftiger Ultraschallschwingungen, wie er von E. Ostrowski gebaut wurde [310]. Als Senderöhre (*10*) diente eine ГК 3000*). Auf den mittleren Teil des Nickelschwingers (Rohr *1*) war ein durchbohrter Kautschukstopfen aufgeschoben, mit dem der Schwinger im Boden eines mit der zu beschallenden Flüssigkeit angefüllten Gefäßes *2* befestigt wurde. Das Gefäß war in die Erregerspule *3* eingesetzt. Durch diese Anordnung des Schwingers konnte eine bessere Abgabe der Ultraschallenergie an die Flüssigkeit erreicht werden. Bei Resonanz zwischen Senderfrequenz (Induktivität *5* und Kapazität *6*) und Eigenfrequenz des Schwingers bildete sich über dem Flüssigkeitsspiegel ein Sprudel von 8 bis 10 cm Höhe aus. Das als Schwinger dienende Rohr hatte einen Durchmesser

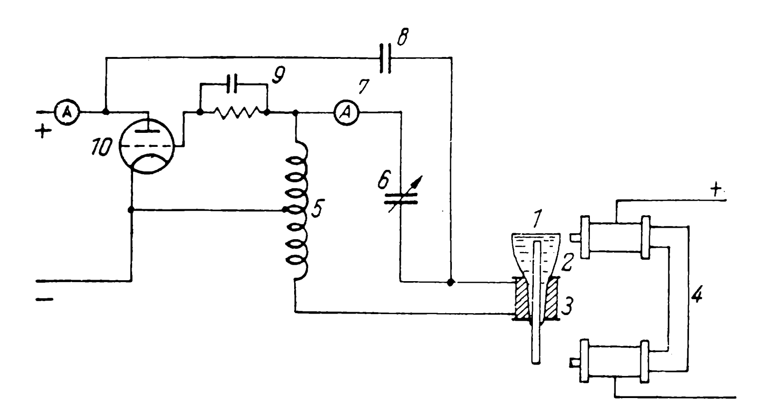


Abb. 28. Magnetostriktiver Sender zur Erzeugung kräftiger Ultraschallschwingungen in Flüssigkeiten

von 20 bis 25 mm und eine Wandstärke von 1 bis 1,5 mm. Beim Betrieb erhitzte sich das Rohr durch die entstehenden Wirbelströme innerhalb weniger Sekunden bis auf 200—300° C. Diese Erhitzung des Stabes ist durchaus un-

*) Daten der sowjetischen Sendetriode ГК 3000: Nennleistung 3 kW; Anodenverlustleistung 1 kW; Anodenspannung 10 kV; Steilheit 5,2 mA/V; Emissionsstrom 1,6 A; Grenzfrequenz 20 MHz. (Der Übersetzer.)

erwünscht, weil hierbei einmal die Intensität der Schwingungen nachläßt und außerdem die Resonanz infolge Änderung der Eigenfrequenz des Schwingers gestört wird. Man kühlt daher zweckmäßig den als Rohr ausgebildeten Schwinger durch strömendes Wasser.

Zur Erzeugung kräftiger Schwingungen wird der Nickelschwinger vormagnetisiert (Elektromagnet *4*). Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, im günstigsten Gebiet der Magnetostriktionskurve zu arbeiten. Im vorliegenden Fall wurde der Schwinger sowohl in seiner Grundschwingung als auch in der zweiten und dritten Oberschwingung angeregt.

Zu erwähnen ist schließlich noch, daß bei kräftigen Schwingungen eine Dispergierung des Schwingers eintritt — die Oberfläche des Nickelrohrs wird matt und nimmt ein etwas rauhes Aussehen an.

Die Vorzüge der magnetostriktiven Sender bestehen in deren einfachem Aufbau und ihrer Betriebssicherheit. Von Nachteil sind: 1) begrenzte Möglichkeit der Erzeugung hochfrequenter Schwingungen; 2) erheblicher Temperaturgang der Eigenfrequenz des Schwingers; 3) breites Resonanzmaximum (Abb. 29).

Abb. 29.
Resonanzkurven von Nickelschwingern

Der Temperaturkoeffizient eines Piezoquarzes ist sehr klein und beträgt $5 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$, während er bei einem Chromnickelstab etwas über $1 \cdot 10^{-4}$ liegt. Wie schon erwähnt wurde, kommt es bei Verwendung magnetostriktiver Schwinger zu einer merklichen Erwärmung derselben. Um den Temperaturkoeffizienten herabzusetzen, können zusammengesetzte Schwinger — auch Koppelschwinger genannt — benutzt werden [24].

Zur Erzeugung intensiver Ultraschallschwingungen auf piezoelektrischem Wege wurde die Verwendung von Quarzen vorgeschlagen, die schalenförmig wie ein Hohlspiegel (Hohlquarz) ausgebildet sind. [25, 298]. Die Theorie dieser Hohlspiegelstrahler ist bereits bis ins einzelne ausgearbeitet [26]. Gewöhnlich wird bei ihrer Berechnung von der Annahme ausgegangen, daß alle Oberflächenpunkte des Kristalls streng kohärent schwingen [303]. Es läßt sich dabei zeigen, daß man mit derartigen Schwingern in 2 m Entfernung von ihrer Oberfläche eine Schallintensität erzielen kann, die mehrere hundertmal größer als unmittelbar an der Oberfläche ist.

Für überschlägige Berechnungen lassen sich Schlußfolgerungen einer Näherungstheorie [27] benutzen. Nimmt man an, daß der Krümmungsradius groß ist gegenüber der Schallwellenlänge, so läßt sich zeigen, daß das Ver-

hältnis der Schallintensität im Krümmungsmittelpunkt zu der an der Oberfläche des Strahlers annähernd gleich

$$\left(\frac{2\pi h}{\lambda}\right)^2$$

ist, worin h die Höhe des Kugelsegments der Hohlspiegelfläche und λ die Wellenlänge bedeuten.

Durch entsprechende Dimensionierung des Schwingers läßt sich dieses Verhältnis auf recht hohe Werte bringen und damit eine gute Fokussierung erreichen. Zu beachten ist, daß die Stelle größter Intensität nicht mit dem Krümmungsmittelpunkt zusammenfällt; sie nähert sich ihm lediglich mit wachsenden Werten von $\frac{2\pi h}{\lambda}$. Berechnungen nach dieser Theorie ergaben eine gute Übereinstimmung mit entsprechenden Versuchen [28].

Die Schallabstrahlung erfolgt von den einzelnen Teilen der konkaven Oberfläche mit unterschiedlicher Intensität, was durch die verschiedene Orientierung derselben zu den Kristallachsen bedingt ist. Man kann diesem, die Wirksamkeit derartiger Schallgeber herabsetzenden Umstand dadurch begegnen, daß man den Kristall mit unterschiedlicher Wandstärke anfertigt.

Gute Ergebnisse werden auch mit zylindrischen Schallgebern erzielt, deren Profil in bestimmter Weise zu den Kristallachsen orientiert ist.

Im folgenden seien einige für konkave Schwingquarze charakteristische Werte angeführt [28]. Eine Quarzscheibe von 28,6 mm Durchmesser, deren Krümmungsradius 63,5 mm betrug, wurde mit einer zugeführten Leistung von 90 W zu Ultraschallschwingungen mit einer Frequenz von 5 MHz angeregt. Dabei betrug die Schallintensität in der Mitte des Brennfleckes 5000 W/cm², was einem hydrostatischen Druck von 120 at und einer Beschleunigung von $25 \cdot 10^6$ cm/s² entspricht.

Die Anfertigung konkaver Schwingquarze ist allerdings mit Schwierigkeiten verbunden, wodurch sie wesentlich verteuert werden.

Wie Versuche zeigten, läßt sich eine bedeutende Steigerung der Ultraschallintensität auch dadurch erreichen, daß man die von einem ebenen Schwingquarz abgestrahlte Schallenergie mit Hilfe eines Hohlspiegels konzentriert [30].

Wird ein einfallender Ultraschallstrahl kreisförmigen Querschnitts (Radius R) in der Brennebene des Hohlspiegels auf einer Kreisfläche mit dem Radius r konzentriert und ist die Wellenlänge λ des Ultraschalls klein im Vergleich zum Strahlquerschnitt und zu den Abmessungen des Reflektors, so kann der mittlere Intensitätsgewinn $\bar{G}$ nach der Formel

$$\bar{G} = 0{,}8378\left(\frac{R}{r}\right)^2 = 0{,}3116\left(\frac{R}{f\lambda}\right)^2$$

berechnet werden. Dabei gilt für einen beliebigen Punkt p die Beziehung $G = \frac{J_p}{J_i}$, worin J_p die Intensität im Punkt p und J_i die Intensität der ein-

fallenden ebenen Welle sind und f die Brennweite des Reflektors bedeutet. Besitzt der Reflektor eine rechteckförmige Strahlungsfläche mit den Seitenlängen a und b, so ist die mit ihm erzielbare maximale Intensitätssteigerung $G_{\max}$ durch die Beziehung

$$G_{\max} = \left(\frac{ab}{f\lambda}\right)^2$$

gegeben; entsprechend gilt für die maximale Intensität

$$J_{\max} = J_i \left(\frac{ab}{f\lambda}\right)^2.$$

Zur Beurteilung der Möglichkeiten, die sich bei einer Schallkonzentration durch Hohlspiegel ergeben, seien nachstehend wieder einige Zahlen angeführt [30]. Ein Ultraschallstrahl von 15×12 mm Querschnitt, 2 W Schalleistung und einer Frequenz von 4,25 MHz rief bei Konzentration durch ein gewöhnliches Uhrglas (Krümmungsradius ca. 6,8 cm) in der Brennebene einen Flüssigkeitssprudel von etwa 10 cm Höhe hervor, wobei einzelne Spritzer noch wesentlich höher geschleudert wurden. Es gelang auf diese einfache Weise, eine etwa 70fache Verstärkung zu erzielen. Durch Extrapolation ergab sich, daß bei einer Spannung am Quarz von 1200 V unter den beschriebenen Bedingungen Drücke von 41 at im Brennpunkt des Reflektors erreicht werden können. Wie von den Autoren [30] angegeben wird, wurden aber selbst bei derart hohen Schalldrücken keine Kavitationserscheinungen in der beschallten Flüssigkeit beobachtet. Dagegen kam es zu starker Nebelbildung, wenn der Schwingquarz, wie in Abb. 30 gezeigt, so angeordnet wurde, daß der Brennpunkt

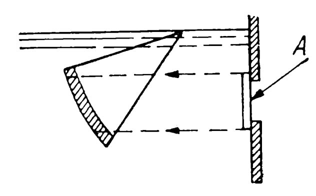


Abb. 30.
Fokussierung von Ultraschallschwingungen durch Hohlspiegel

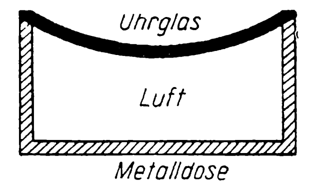


Abb. 31.
Hohlspiegel mit Luftkissen

der reflektierten Ultraschallwellen an der Flüssigkeitsoberfläche lag. Eine derartige Anordnung dürfte sich besonders wirkungsvoll zur Herstellung von Emulsionen verwenden lassen, wenn man den Brennpunkt des Ultraschalles in die Trennfläche der beiden zu emulgierenden Flüssigkeiten legt. Ein gewöhnliches Uhrglas, nach Abb. 31 so in einer Metalldose befestigt, daß es mit der konkaven Seite nach außen zeigt und auf der konvexen Seite mit einem Luftpolster in Berührung steht, ergibt eine fast 100%ige Reflexion der auftreffenden Ultraschallenergie [31]. Eine Theorie der Ultraschallfokussierung durch Parabolspiegel wurde in ausführlicher Form von L. D. Rosenberg ausgearbeitet [32].

Wie Versuche ergaben, lassen sich zur Ultraschallkonzentration auch Linsen aus verschiedenen Kunststoffen mit gutem Erfolg verwenden [33]. Durch Benutzung planzylindrischer und plansphärischer Linsen kann die Intensität der Ultraschallstrahlung um das 10- bis 100fache gesteigert werden. Das zur Herstellung derartiger Linsen zu verwendende Material muß dabei folgenden Anforderungen entsprechen: Die Schallgeschwindigkeit im Linsenmaterial soll sich möglichst stark von der in der Flüssigkeit, in der die Konzentration des Schalles erfolgt, unterscheiden. Der akustische Scheinwiderstand des Linsen-

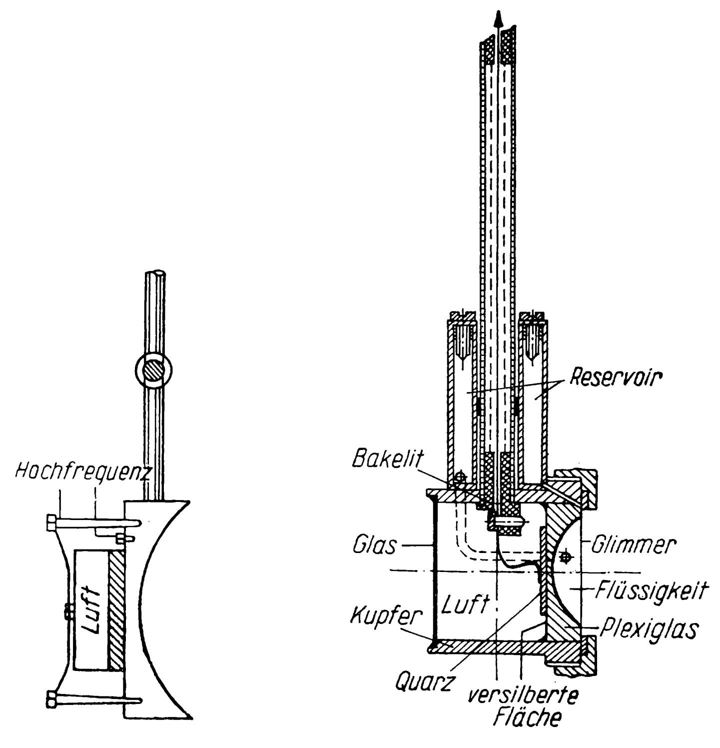


Abb. 32. Akustische Linse

Abb. 33. Kombinierte Ultraschallinse

werkstoffes soll dem der Flüssigkeit möglichst nahekommen, während die Schallabsorption im Linsenmaterial kleiner sein muß Von den bisher untersuchten Stoffen erwies sich Polymethylmethacrylat („Plexiglas") als am günstigsten. Die Schallgeschwindigkeit beträgt in ihm $\approx$ 2800 m/s (Schallgeschwindigkeit in Wasser $\approx$ 1450 m/s), der akustische Widerstand (ϱa) für Longitudinalwellen $3{,}3 \cdot 10^5$ g/cm²s, die Dichte 1,18 g/cm³. Von Nachteil ist die geringe Beständigkeit des Plexiglas gegenüber einer Vielzahl organischer Flüssigkeiten.

Zur besseren Übertragung des Ultraschalls wird der Schwingquarz gewöhnlich fest an die Planfläche der Linse gepreßt. Die Linse selbst soll möglichst dünn

sein, um die Schallverluste in ihr klein zu halten (Stärke der Linse in Richtung der optischen Hauptachse etwa 1 mm). Zur überschlägigen Berechnung von Ultraschallinsen kann die Näherungsformel

$$f = \frac{r}{1 - \frac{a_{fl}}{a_{fest}}}$$

dienen, in welcher f die Brennweite der Linse und $\frac{a_{fest}}{a_{fl}}$ den akustischen Brechungsindex $n_{fest/fl}$ bedeuten, der durch das Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten im festen Körper (a_{fest}) und in der Flüssigkeit (a_{fl}) gegeben ist. Da die Schallgeschwindigkeit in Festkörpern stets größer ist als in Flüssigkeiten, so ist der Nenner des Bruches auf der rechten Seite der Gleichung stets positiv. Zu beachten ist auch der Umstand, daß akustische Linsen im Gegensatz zu denen der Lichtoptik dann Sammelwirkung besitzen, wenn sie konkav sind, während bei konvexer Linsenform eine Zerstreuung des Ultraschalles eintritt. Wird die Flüssigkeit, in der die Ultraschallkonzentration erfolgt, durch eine andere ersetzt, so hat dies eine wesentliche Änderung der Linsenbrennweite zur Folge. Als günstig erweist sich mitunter die Verwendung zusammengesetzter Linsen. Sie bestehen aus einer Plexiglaslinse, deren plankonkave Vertiefung mit einer Flüssigkeit (z. B. Wasser) angefüllt und durch eine Glimmerscheibe nach außen abgeschlossen ist. Man kann auf diese Weise die eigentliche Linse vor der Einwirkung evtl. angreifender Flüssigkeiten schützen. Bekannte Ausführungsformen einer einfachen und einer zusammengesetzten Plexiglas-Ultraschallinse zeigen die Abb. 32 und 33. Schließlich lassen sich auch reine Flüssigkeitslinsen herstellen [34], indem man z. B. Tetrachlorkohlenstoff in eine entsprechend geformte Hülle aus dünnem Aluminiumblech einbringt (Stärke 0,66 mm, Linsendurchmesser 307 mm). Abb. 34 veranschaulicht die Fokussierung eines Ultraschallstrahles durch eine akustische Linse.

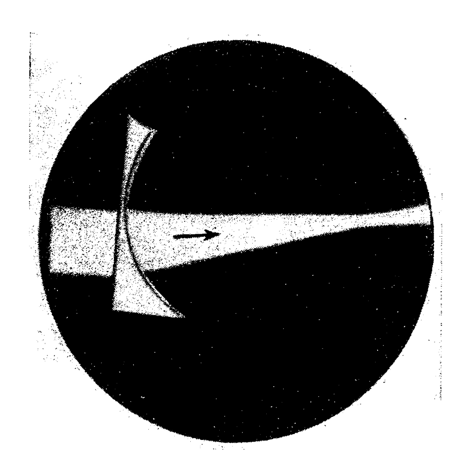


Abb. 34. Fokussierung von Ultraschallstrahlen durch Kunststofflinse

Weiterhin ergibt sich eine Verdoppelung der Schallenergie [302], wenn man die Ultraschallwellen mit Hilfe eines Trichters aus entsprechendem festem Material konzentriert. Den Vorgang der Schallkonzentration erläutert Abb. 35.

Nicht immer jedoch sind fokussierende Einrichtungen anwendbar. Vielmehr kann es, dem spezifischen Charakter der jeweiligen Untersuchung entsprechend,

mitunter zweckmäßiger sein, mit einem homogenen Ultraschallfeld zu arbeiten [31]. In diesen Fällen läßt sich eine Generatorschaltung nach Art der in Abb. 36 dargestellten verwenden.

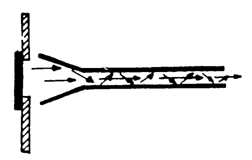


Abb. 35. Schallkonzentration mittels Trichter

Der Plattenabstand des vollkommen in Transformatoröl getauchten Drehkondensators beträgt etwa 5 mm, sein maximaler Kapazitätswert liegt bei 750 pF. Die Spulen L_1 und L_2 bilden den HF-Ausgangsübertrager, wobei L_1 mit einem Durchmesser von 15 cm aus 20 Windungen starken Drahtes besteht, während die Daten der mit dem Quarz verbundenen Spule L_2 experimentell so zu wählen sind, daß sich eine maximale Ultraschalleistung ergibt. Die Spule L_2 soll möglichst groß sein. Es erwies sich, daß eine derartige experimentelle Ermittlung der optimalen Dimensionierung von L_2 zu besseren Ergebnissen hinsichtlich abgegebener Leistung führt als etwa eine Resonanzabstimmung durch einen parallel zum Quarz geschalteten Drehkondensator. Zur Vermeidung elektrischer Überschläge wählt man

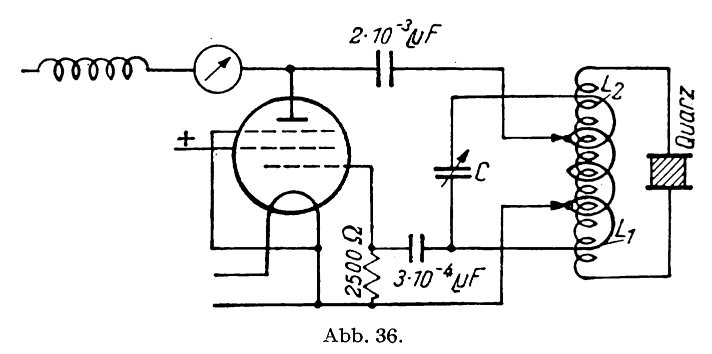


Abb. 36.
Senderschaltung zur Erzeugung intensiver Ultraschallschwingungen

die Elektroden etwas kleiner als den Quarz. Um schließlich noch eine bessere Abstrahlung der Schallenergie vom Quarz zu erzielen, wird auf den Quarz eine Metallplatte gelegt, deren Schallwiderstand einen Zwischenwert zwischen den Schallwiderständen des Quarzes und des ihn umgebenden Öles darstellt. Für die Steigerung der Ultraschallintensität ist eine Grenze durch die Spannungsfestigkeit des Öles gesetzt. Sollte ein Überschlag erfolgen, so ist das Öl zu erneuern, nachdem vorher die Oberflächen des Quarzes und der Kontakte sorgfältig gereinigt worden sind. Bei einer Frequenz von 1,2 MHz gelang es [31] mit einem derartigen Generator, Schalleistungen von 55 W/cm² zu erzielen.

Abschließend sei nun noch einiges über die Einrichtung des Meßgefäßes selbst gesagt.

Bei Gasuntersuchungen kann der Schwingquarz unmittelbar im zu untersuchenden Medium angeordnet werden. Da für geringe Gasdrücke hauptsächlich

Interferenzmethoden in Frage kommen, muß man dafür sorgen, daß der Reflektor des Interferometers im Meßgefäß verstellt werden kann. Man erreicht dies entweder durch Verwendung einer zuverlässigen Dichtung [35] oder dadurch, daß der gesamte Verstellmechanismus in das Innere des Gefäßes verlegt und von außen auf magnetischem Wege betätigt wird [36]. Erfahrungsgemäß sind die Schwingungen eines in Oszillatorschaltung betriebenen Piezoquarzes recht instabil; das Meßgefäß soll daher gute Zugänglichkeit des Quarzes für verschiedene Manipulationen gewährleisten. Ein Meßgefäß, das dieser Forderung entspricht, ist in Abb. 37 dargestellt. Ein Rezipient *14* mit geschliffenem Rand steht auf der polierten Metallplatte *5*, die den Boden der Meßkammer bildet. Zur Abdichtung ist Pizein, Bienenwachs, Vakuumfett o. dgl. zu verwenden. Die Haltestange des Reflektors *7* ist durch einen auf der Glasglocke sitzenden gewellten Gummischlauch *9* nach außen geführt, wodurch Stopfbuchsen vermieden werden. Die Verstelleinrichtung *12, 13* des Reflektors ruht auf einem Sockel *10*, der seinerseits in das Betonfundament *1* einzementiert ist. In das Fundament ist ferner das Stahlrohr *2* eingelassen, das über eine abgefederte Stange *4* elastisch mit dem Boden der Meßkammer verbunden ist. Durch Drehen der Stellschrauben *3*, die die Grundplatte der Meßkammer tragen, läßt sich die Lage des Quarzes *6* in bezug auf den Reflektor *7* verändern. Zur Temperaturkontrolle dient das Thermometer *8*. Die Verstellung des Reflektors wird grob an der Skala *11* und fein an der Skala *13* einer Mikrometerschraube abgelesen.

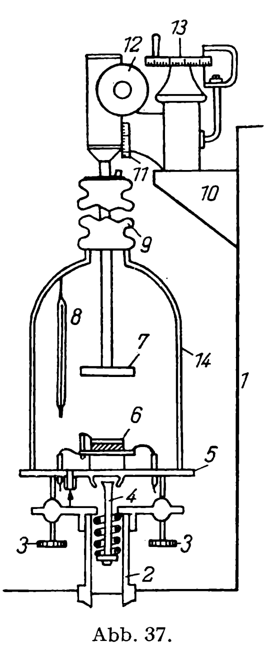
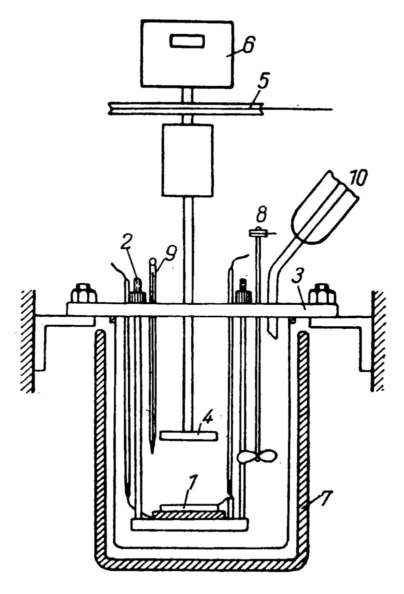


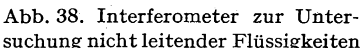
Abb. 37. Interferometereinrichtung zur Bestimmung der Ultraschallabsorption und -geschwindigkeit in Gasen

Bei Untersuchungen an elektrisch nicht leitenden Flüssigkeiten kann mitunter der Quarz unmittelbar in die Flüssigkeit getaucht werden. Es erweist sich dann als zweckmäßig (Abb. 38), die gesamte Quarzhalterung am Deckel *3* der Meßkammer aufzuhängen, auf den ebenfalls starr die Verstelleinrichtung des Reflektors aufgebaut ist. Das Gefäß mit der zu untersuchenden Flüssigkeit wird von unten an den Deckel herangebracht [38]. Die als Auflage für den Schwingquarz *1* dienende polierte Metallplatte ruht auf einer Glasplatte, die ihrerseits über lange Haltestäbe mit Gewinde *2* starr mit der Messingplatte *3* verbunden ist. Letztere dient als Deckel für das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit angefüllte Gefäß und trägt außerdem die automatische Verstelleinrichtung des Reflektors *4*. Der Antrieb letzterer erfolgt von einem langsam laufenden Elektromotor über die Seilscheibe *5*. Die Anzahl der vollen Umdrehungen wird vom Zähler *6* angezeigt. Zur Einhaltung einer vorgeschriebenen Temperatur dienen die elektrische Heizung *7* und das Thermometer *9*, ferner ist eine Rühr-

vorrichtung *8* vorgesehen. Der Rücklaufkühler *10* verhindert ein Verflüchtigen der zu untersuchenden Flüssigkeit.

In vielen Fällen erweist es sich allerdings als notwendig, den Quarz von der Flüssigkeit durch eine dünne Membran zu isolieren. Ein Interferometer entsprechender Konstruktion [1] zeigt Abb. 39. Den Boden der Meßkammer bildet




Abb. 38. Interferometer zur Untersuchung nicht leitender Flüssigkeiten

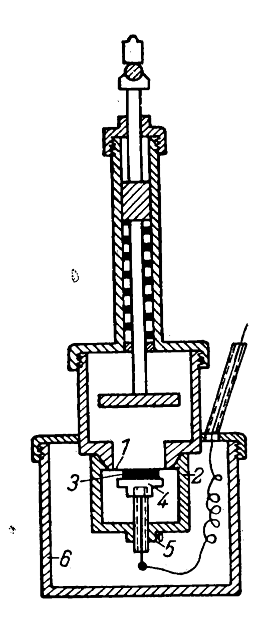


Abb. 39. Ultraschallinterferometer für Flüssigkeiten

hier eine dünne Aluminiumfolie *1*, die am Rand durch den konischen Teil von *2* gespannt wird. Diese Art der Befestigung gewährleistet zuverlässigen Abschluß der Meßkammer und gleichmäßige Spannung der Folie. Letztere bildet gleichzeitig die obere Elektrode des Quarzes *3*. Um einen besseren Kontakt zwischen dieser Elektrode und dem Quarz zu erzielen, wird auf die Oberfläche des Quarzes ein Tropfen Transformatoröl aufgebracht. Die untere, als Auflage für den Quarz dienende Elektrode *4* kann in ihrer Höhe verstellt und in der gewünschten Lage durch die Klemmschraube *5* festgehalten werden. Der Topf *6* soll einen hermetischen Abschluß des Quarzes bewirken und gestattet außerdem, den unteren Teil des Interferometers in eine geeignete Flüssigkeit zur Temperaturkonstanthaltung zu tauchen.

Verhält sich die zu untersuchende Flüssigkeit gegenüber Metall nicht neutral, so müssen die Innenwände der Meßkammer und die Membran mit einem Lacküberzug versehen werden. Einen in jedem Fall brauchbaren Lack anzugeben ist nicht möglich. Häufig genügt für diesen Zweck ein Anstrich mit Nitrozellulose-

lösung (hierbei ist allerdings vor der geringen Festigkeit des Nitrolackes zu warnen). Bei den Arbeiten des Verfassers ließen sich mitunter dünnste Glimmermembranen mit Erfolg verwenden.

Für optische Verfahren kommen entweder Meßkammern in Frage, die vollständig durchsichtig sind, oder aber es werden in eine gewöhnliche undurchsichtige Kammer Glasfenster eingebaut.

In ersterem Fall empfiehlt es sich, wenigstens den Boden des Gefäßes aus Metall zu fertigen — etwa wie bei dem beschriebenen Interferometer der Abb. 39 — und die getrennt hergestellte Glasküvette an den besonders hierfür vorzusehenden Rändern des Metallbodens festzukleben. Ein bequemes Verfahren zur Herstellung durchsichtiger Küvetten in Parallelepipedform wurde von K. W. TSCHMUTOW angegeben [39]. Als Klebemittel (auch zum Einkleben von Glasfenstern) können die verschiedenen gegenwärtig vorhandenen Polymerisationsprodukte empfohlen werden. Je nach vorgesehenen Betriebsbedingungen verwendet man Bakelit, Karbinol, Wasserglas usw.

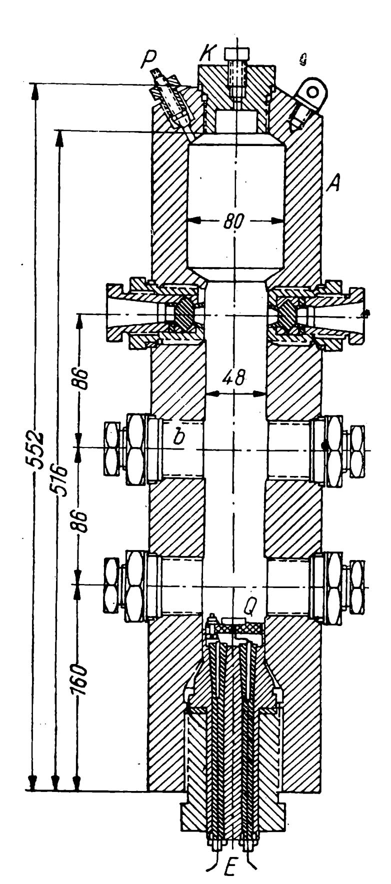


Abb. 40. Autoklav für Ultraschallmessungen bei hohen Temperaturen und Drücken

Ein größeres Problem stellen die Meßgefäße für Untersuchungen bei höheren Drücken und Temperaturen dar. Konstruktionen von Autoklaven für Ultraschallmessungen sind nur in geringer Zahl bekannt geworden [40]. Im folgenden sei eine der — nach Meinung des Verfassers — gelungensten beschrieben. Sie ist zur Untersuchung von elektrisch nicht leitenden Flüssigkeiten bestimmt und läßt Drücke vom normalen atmosphärischen bis zu 400 at in einem von Zimmertemperatur bis zu etwa 300° C reichenden Temperaturbereich zu [4]. Abb. 40 zeigt den Autoklaven im Schnitt. Es bedeuten: A-Autoklavgehäuse, b-Fenster, K-oberer Verschluß des Autoklaven mit Bohrung zum Einfüllen der Flüssigkeit, P-Anschlußstutzen für Manometer, E-HF-Zuführungsdrähte, Q-Piezoquarz.

Da der Autoklav mehrere Fensterpaare besitzt, können Messungen gleichzeitig an der Flüssigkeit und deren Dämpfen vorgenommen werden. Die Innenwände des Autoklaven sind verchromt.

Wesentliche Schwierigkeiten bereitet bei derartigen Autoklaven die Konstruktion der Fenster und isolierten HF-Durchführungen. Ab-

bildung 41 zeigt den Aufbau eines Fensters. Es ist *1* die Fensterfassung, *4* das Fenster aus optischem Glas, *2* ein stählerner Haltering, *3* ein Dichtungsring aus Blei, *5* eine Stahlscheibe und *6* eine stählerne Gewindebuchse (mit Sechskantkopf). Die Zuführungen zu den Elektroden werden durch Wolframdrähte gebildet, die in je einen Konus aus geschmolzenem Quarz eingelassen sind. Die Kegel werden in entsprechende Bohrungen im unteren Verschluß des Autoklaven eingeschliffen. Da die Kegel mit ihrer Grundfläche nach innen, d. h. zur Überdruckseite, gerichtet sind, dichten sie sich beim Betrieb von selbst ab.

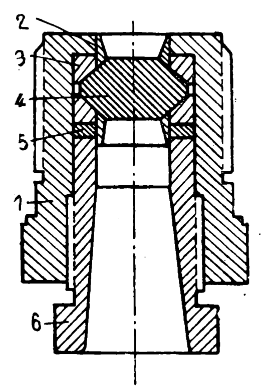


Abb. 41.
Einzelnes Fenster des in Abb. 40 dargestellten Autoklaven

Bei der Konstruktion von Meßgefäßen, die zu Untersuchungen im Impulsbetrieb benutzt werden sollen, ist zu berücksichtigen, daß eine genaue Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit und -absorption nur dann möglich ist, wenn die Laufzeit des Schallimpulses in der Küvette (vom Quarz zum Reflektor und zurück) größer ist als die Dauer eines einzelnen Impulses.

Abschließend seien noch einige Worte zur Frage der Temperaturkonstanz in der zu untersuchenden Flüssigkeit gesagt.

Die Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit wird bei den verschiedenen bestehenden Verfahren im wesentlichen auf die Messung zweier Größen — Generatorfrequenz und Entfernung — zurückgeführt. Beide Größen können mit modernen Mitteln sehr genau bestimmt werden. Dies führt dazu, daß von vielen Autoren die Schallgeschwindigkeit auf vier und zum Teil sogar auf fünf Stellen genau angegeben wird. Hierbei ist zu beachten, daß für die meisten Flüssigkeiten die Schallgeschwindigkeit einen Temperaturkoeffizienten von annähernd 0,3% hat. Das bedeutet, daß derartig genaue Geschwindigkeitsangaben nur dann einen Sinn haben, wenn auch eine Temperaturkonstanz von etwa 0,2° C vorausgesetzt werden kann. Günstig im Sinne der Temperaturkonstanthaltung ist die Verwendung von Generatoren kleiner Leistung. Bei sehr kräftigen Ultraschallschwingungen, die eine Erwärmung des Mediums hauptsächlich durch Absorptionsverluste zur Folge haben, macht die Einhaltung einer bestimmten Flüssigkeitstemperatur größere Schwierigkeiten. Bei Präzisionsmessungen ist die Wichtigkeit der Temperaturkonstanz stets im Auge zu behalten.

II. Die Messung der Geschwindigkeit und Absorption des Ultraschalls

Bei der Anwendung von Ultraschallmethoden im Rahmen chemisch-physikalischer Untersuchungen handelt es sich gewöhnlich, wie schon bemerkt, um Messungen der Geschwindigkeit und Absorption des Ultraschalls in dem zu untersuchenden Stoff. Es ist daher unerläßlich, die zur Bestimmung dieser Größen bestehenden experimentellen Verfahren wenigstens in ihren wesentlichen Zügen kennenzulernen.

Man kann die zur Messung der Schallgeschwindigkeit und -absorption angewandten Methoden grundsätzlich in die beiden Gruppen der elektromechanischen und der optischen Verfahren unterteilen. Etwas abseits hiervon steht das erst seit kurzer Zeit zur praktischen Anwendung kommende Impulsverfahren, bei dem die Laufzeit eines kurzen Ultraschallsignals gemessen wird.

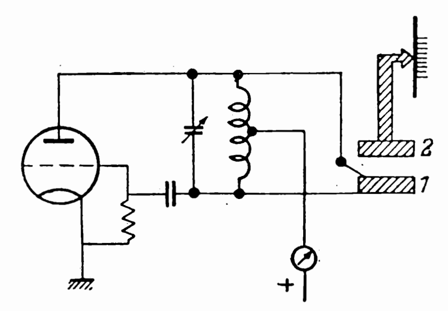


Abb. 42. Prinzip des Interferometers

Von den Verfahren der ersten Gruppe hat das des Ultraschallinterferometers die weiteste Verbreitung gefunden, gestattet es doch, die Schallgeschwindigkeit am genauesten zu bestimmen. Die grundsätzliche Wirkungsweise eines Ultraschallinterferometers besteht in folgendem (Abb. 42):

In einiger Entfernung vom Schwingquarz *1* wird kontinuierlich verschiebbar ein Reflektor *2* angeordnet, dessen reflektierende Fläche parallel zur abstrahlenden Fläche des Quarzes liegt. Die von letzterem erzeugten Ultraschallwellen werden vom Reflektor zurückgeworfen und treffen wieder auf den Schwingquarz auf. Dabei beeinflussen sie die Schwingungen des Quarzes in der Weise, daß jeweils dann, wenn der Abstand zwischen Quarz und Reflektor ein ganzzahliges Vielfaches der halben Schallwellenlänge beträgt, die Quarzschwingungen gewissermaßen „gebremst" werden [304]. Bei einer weiteren Änderung des Abstandes um $\lambda/4$ tritt eine maximale Leistungsabgabe ein. Wird der Reflektor nun kontinuierlich in einer Richtung verschoben, so wiederholt sich nach Verschiebung um je eine halbe Wellenlänge der Fall, daß der Quarz ein Maximum an Leistung abgibt. Diese Veränderungen in den Schwingungsbedingungen des Quarzes haben ihrerseits eine Rückwirkung auf den Sender zur

Folge, die sich in verschiedener Weise bemerkbar macht (z. B. Änderungen des durch den Quarz fließenden Stromes und der an seinen Elektroden liegenden Spannung, der Gleich- und Wechselstromkomponente des Anodenstromes usw.).

Jedesmal, wenn bei kontinuierlicher Verschiebung des Reflektors der Abstand desselben vom Quarz ein ganzes Vielfaches der halben Wellenlänge beträgt, bildet sich im Raum zwischen Quarz und Reflektor eine stehende Welle aus. Das Auftreten stehender Wellen ist — wie schon erwähnt — von einer Änderung verschiedener Betriebsdaten der Generatorschaltung begleitet und läßt sich am einfachsten durch Kontrolle der Anodengleichstromkomponente feststellen. Da die zu beobachtenden Schwankungen dieser Komponente jedoch sehr gering sind, andererseits aber der Anodenstrom gewöhnlich mehrere Milliampère beträgt, ist hier als Anzeigeinstrument ein empfindliches Galvanometer zu benutzen (Empfindlichkeit 10^{-6} A) und der Anodenstrom außerdem durch eine Schaltung nach Art der in Abb. 43 gezeigten zu kompensieren.

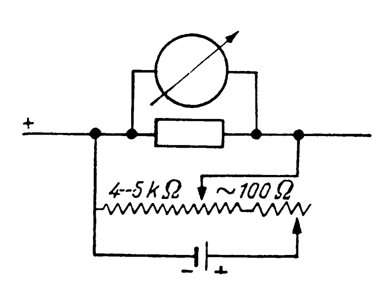


Abb. 43. Schaltung zur Kompensation des Anodenstroms

Trägt man den Ausschlag des Galvanometers über der Entfernung Quarz—Reflektor auf, so ergibt sich ein Rückwirkungsdiagramm, wie es Abb. 44 zeigt. Der Abstand zweier benachbarter Maxima der Kurve ist gleich der halben Wellenlänge des Ultraschalls. Aus der Gesamtverschiebung l des Reflektors, während der sich n Maxima ergeben (gewöhnlich ist $n \approx 30 \ldots 50$), läßt sich die Wellenlänge λ nach der Formel $\lambda = 2\frac{l}{n}$ ermitteln.

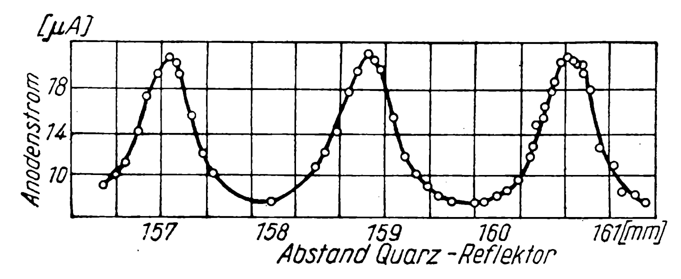


Abb. 44. Änderung des Anodenstroms beim Verschieben des Reflektors

Weiterhin ergibt sich mit der Wellenlänge λ und der Senderfrequenz ν die Schallgeschwindigkeit zu $a = \nu \cdot \lambda$. Ist der Schwingquarz induktiv an den Generatorschwingkreis angekoppelt, so kann man das Auftreten stehender Wellen mit einem in den Quarzkreis gelegten Thermogalvanometer G zur An-

zeige bringen (Abb. 45). Es ergibt sich dann eine dem Diagramm der Abb. 44 entsprechende Kurve. Einen ähnlichen Verlauf weist die Spannung an den Elektroden des Schwingquarzes auf. Man kann daher auch statt des Stromes im Schwingkreis die Elektrodenspannung (mit einem Röhrenvoltmeter) messen. Es existiert schließlich noch eine Reihe weiterer Verfahren zur Anzeige stehender Wellen, auf die hier jedoch nicht eingegangen werden soll [51].

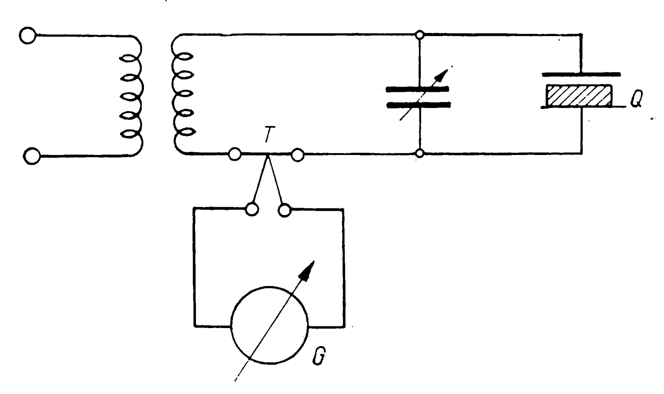


Abb. 45. Induktive Ankopplung des Quarzschwingkreises an den Generatorschwingkreis zur Messung stehender Wellen

Zur Verschiebung des Reflektors ist fast jede Verstelleinrichtung geeignet, sofern sie eine genaue Ablesung der Abstandsänderung erlaubt. Für gewöhnliche Mikrometerschrauben beträgt diese Ablesegenauigkeit Hundertstel eines Millimeters. Bedenkt man, daß die Gesamtverstellung des Reflektors gewöhnlich in der Größenordnung von einigen Zentimetern liegt, so erscheint es wenig sinnvoll, besonders genaue Mikrometerschrauben zu verwenden. Dies auch schon deshalb nicht, weil die Genauigkeit der gefundenen Schallgeschwindigkeitswerte weitgehend davon abhängig ist, mit welcher Genauigkeit die weiteren für die Schallgeschwindigkeit maßgeblichen Faktoren, wie Temperatur des Mediums und Generatorfrequenz, erfaßt wurden. Läßt man dies außer acht, so wird die erreichte Genauigkeit nur eine scheinbare sein.

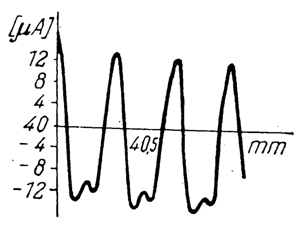


Abb. 46. Rückwirkungskurve mit Satelliten

Eine Hauptschwierigkeit beim Arbeiten mit Interferometern stellen die bisweilen auftretenden Nebenmaxima oder Satelliten der Rückwirkungskurve dar, wie sie in typischer Form die Abb. 46 zeigt.

Krasnuschkin und Pumper [18, 29, 42, 44] sehen das Auftreten der Satelliten hauptsächlich als Folge inhomogener Schallabstrahlung an. Es erwies sich, daß die einzelnen Gebiete der Quarzoberfläche mit verschiedener

Amplitude schwingen. Außer Schwingungen nach Art einer Kolbenmembran führt der Quarz auch Biegeschwingungen aus. Dies hat zur Folge, daß der Kristall Wellen unterschiedlicher Struktur abstrahlt, die sich mit verschiedener Phasengeschwindigkeit ausbreiten und verschieden stark gedämpft werden.

Von KRASNUSCHKIN wurde in jüngster Zeit eine allgemeine Theorie des Interferometers ausgearbeitet, die für eine beliebige Amplitudenverteilung über der Quarzoberfläche Gültigkeit besitzt [42, 43, 44].

Für die Praxis ist dabei vor allem die Feststellung von Wichtigkeit, daß die für die Satellitenbildung verantwortlichen Wellen schneller abklingen als die zur Entstehung der Hauptmaxima führenden. Hieraus ergibt sich, daß mit zunehmender Entfernung Schallgeber—Reflektor $\left(\text{d. h. bei großem } \frac{l}{\lambda}\right)$ der Anteil der störenden Wellen abnimmt, die Satelliten dementsprechend schwächer ausgeprägt erscheinen und schließlich ganz verschwinden können. An und für sich war die Tatsache, daß ein Interferometer bei größerer Entfernung zwischen Quarz und Reflektor besser arbeitet als bei kleiner, schon seit jeher bekannt, und man machte von ihr Gebrauch, ohne eine ausreichende Begründung dafür zu haben. Die Inhomogenität der Quarzschwingungen kommt häufig durch unzweckmäßige Halterung der Quarzscheibe, insbesondere ungünstige Konstruktion der oberen Elektrode zustande, kann aber auch dadurch verursacht sein, daß Quarzplatte und Reflektor nicht genau parallel zueinander stehen. Schließlich kann es zu einer Verzerrung der Wellenfront und — als Folge hiervon — Störung des normalen Arbeitens des Interferometers auch durch Beugungserscheinungen kommen [1].

Für die Praxis empfiehlt es sich, zunächst in Vorversuchen aus mehreren Schwingquarzen den günstigsten auszuwählen und auch für die obere Elektrode durch Ausprobieren eine Form zu ermitteln, bei der eine satellitenfreie Rückwirkungskurve erzielt wird. Der Zeitaufwand für diese Vorversuche macht sich beim späteren Arbeiten mit dem Interferometer voll und ganz bezahlt. Sollen gasförmige Stoffe untersucht werden, so ist auf einen guten Kontakt mit der oberen Elektrode besonders dann zu achten, wenn der Quarz in Oszillatorschaltung betrieben wird. In diesen Fällen kommt es nämlich besonders leicht zu einer Kontaktunterbrechung und damit zum Abreißen der Quarzschwingungen. Bei den Arbeiten des Verfassers erwies sich für Untersuchungen von Gasen eine Elektrode als besonders geeignet, deren Herstellung nachstehend beschrieben sei: Aus einer dünnen Glimmerscheibe wird ein Streifen von 15—20 mm Länge und 6—8 mm Breite herausgeschnitten. Dieser Streifen wird in dünne Zinnfolie eingewickelt und letztere durch Überstreichen fest an den Glimmerstreifen angepreßt. Die so entstandene Kontaktzunge kommt in einen aus dünnem Messingblech gefertigten Halter (s. Abb. 47), der vorsichtig mit einer Flachzange so gebogen werden kann, daß sich der günstigste Kontaktdruck zwischen Kontaktzunge und versilberter Quarzoberfläche ergibt. Aus einer Vielzahl von uns ausprobierter federnder Kontakt-Konstruktionen ergab die beschriebene die besten Resultate.

Als günstig erwies sich ferner beim Arbeiten mit Interferometern das Ausblenden des homogensten Teils des Ultraschallfeldes mit Hilfe besonderer Blenden [18, 42].

Die Verstellung des Reflektors kann auf automatischem Wege erfolgen [122]. Da zur Aufnahme einer Rückwirkungskurve mit 30 bis 50 Maxima eine relativ lange Zeit benötigt wird, muß entweder der benutzte Sender frequenzstabilisiert sein oder aber seine Frequenz zu Beginn und am Schluß der Messung kontrolliert werden.

Für Messungen, die lediglich die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von verschiedenen Bedingungen, wie z. B. der Temperatur des Mediums, klären sollen, genügt es, ein Interferometer mit feststehendem Reflektor zu verwenden.

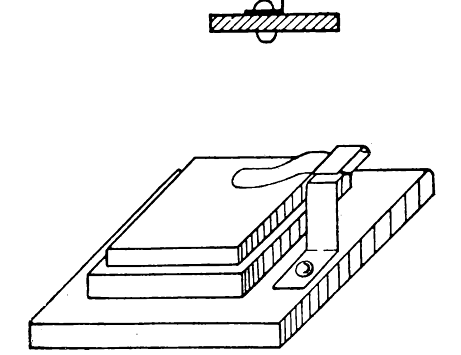


Abb. 47. Anordnung zur Erzielung eines elastischen Kontakts mit der Strahlungsfläche des Quarzes

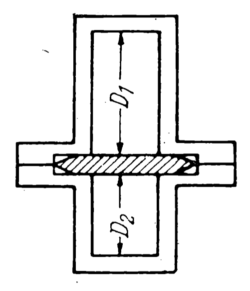


Abb. 48. Interferometer mit festem Abstand Quarz — Reflektor

Es bestehen verschiedene Ausführungsformen von derartigen Interferometern [45, 287]. Die erforderliche Änderung der akustischen Rückwirkung wird bei der Untersuchung von Gasen durch Ändern der Temperatur und bei flüssigen Medien durch Variation der Senderfrequenz erreicht.

Für Gasuntersuchungen erweist sich eine Anordnung als günstig, bei der beiderseits vom Schwingquarz und in unterschiedlichen Abständen D_1 und D_2 von diesem (Abb. 48) zwei Reflektoren parallel zueinander angeordnet sind. Diejenigen Werte von D_1 und D_2, bei denen Resonanz eintritt, sind durch die Beziehungen

$$D_1 = A_1 + n_1 \frac{\lambda_1}{2},$$

$$D_2 = A_2 + n_2 \frac{\lambda_1}{2}$$

gegeben (s. [45]). Allgemein wird Resonanz in den beiden Hohlräumen bei verschiedener Temperatur zu beobachten sein.

Der Meßvorgang selbst ist bei diesem Interferometer folgender: Unter langsamem Ändern der Temperatur wird die Anodenstromkurve aufgenommen. Diese weist zweierlei Maxima auf, entsprechend den Abständen D_1 und D_2. Beide Arten von Maxima werden jede für sich, mit beliebiger Zahl beginnend, numeriert. Sodann werden die den einzelnen Maxima zugeordneten Werte von $\frac{1}{\sqrt{T}}$ (T = absolute Temperatur) festgestellt und hieraus zwei Kurven mit $\frac{1}{\sqrt{T}}$ als Abszisse und den laufenden Nummern der Maxima als Ordinate konstruiert (Abb. 49). Praktisch ergeben sich dabei zwei Geraden mit geringem Neigungsunterschied. Die eine von ihnen gibt die Nummern der Maxima wieder, die den Resonanzstellen der einen Interferometerhälfte entsprechen (Hauptmaxima), während die zweite Kurve die Nummern der Maxima für die andere Hälfte des Interferometers darstellt (Nebenmaxima). Die Ordinatendifferenz x über einem beliebigen Temperaturwert T_1 gibt den wahren Unterschied in der Anzahl der Maxima bis auf eine ganzzahlige additive Konstante m an.

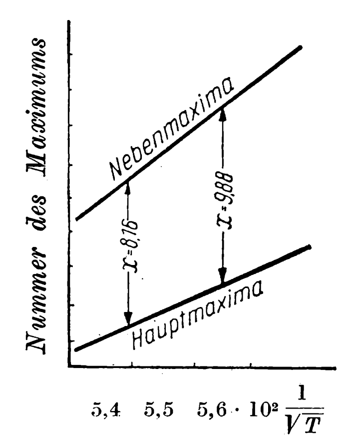


Abb. 49. Auswertung der mittels Interferometer mit festem Abstand Quarz — Reflektor erhaltenen Meßwerte

Es ist somit

$$n\frac{\lambda}{2} = (m + x)\frac{\lambda}{2} = D_1 - D_2 = \Delta,$$

woraus sich ergibt:

$$m = \frac{\Delta}{\frac{\lambda}{2}} - x = \frac{\Delta \cdot c}{a\frac{\Lambda}{2}} - x.$$

Hierin bedeuten Λ die der Quarzfrequenz entsprechende elektromagnetische Wellenlänge, c die Lichtgeschwindigkeit und a die Schallgeschwindigkeit. Zur Bestimmung von m muß wenigstens annähernd die Schallgeschwindigkeit a_1 bei irgendeiner Temperatur T_1 bekannt sein. Kennt man den annähernd richtigen Wert der Schallgeschwindigkeit, so wird die Abweichung des sich ergebenden Wertes m vom wahren ganzzahligen Wert nicht größer sein als der relative Fehler, mit dem die Schallgeschwindigkeit a_1 eingesetzt wurde. Mit Hilfe des so errechneten m kann man die Schallgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen genau berechnen.

Der Genauigkeitsgrad derartiger Messungen ist hauptsächlich davon abhängig, mit welcher Genauigkeit die Abstände D_1 und D_2 sowie die Temperatur

ermittelt werden. BENDER [45] bestimmte nach dieser Methode die Schallgeschwindigkeit in NO in einem Temperaturbereich von 250 bis 500° K.

Im Schrifttum wurden ferner verschiedenerseits Modifikationen der Interferometermethode angegeben, die für gewisse spezielle Untersuchungszwecke von Interesse sein können.

So läßt sich zum Nachweis der Schwingungsknoten und -bäuche im Interferometer ein dünner, elektrisch geheizter Draht benutzen, der zwischen Quarz und Reflektor parallel zu diesen gespannt wird. Der elektrische Widerstand des Drahtes ist von dessen Temperatur abhängig, die ihrerseits — konstanten Heizstrom vorausgesetzt — von den Abkühlungsbedingungen abhängig ist. Befindet sich der Draht in einem Schallfeld, so ist seine Abkühlung proportional der Geschwindigkeit des Luft-Wechselstromes, der durch die Schallwellen verursacht wird. Messungen des Hitzdrahtwiderstandes lassen daher Schlüsse auf die Geschwindigkeit des Luftstromes zu [46]. Es genügt zu diesem Zweck, den Hitzdraht nach Abb. 50 in den Gitterkreis einer Verstärkerröhre zu legen, deren Kennlinie so zu wählen ist, daß sich der Ausschlag des Galvanometers G linear mit der Geschwindigkeit des Luftstroms ändert. Ein für derartige Schaltungen typisches Diagramm ist in Abb. 51 dargestellt. Durch Messung des Abstandes zwischen den einzelnen Maxima oder Minima läßt sich die Schallwellenlänge bestimmen und hieraus mit der bekannten Generatorfrequenz die Schallgeschwindigkeit ermitteln [47]. HUNTER [297] hat neuerdings ein Interferometer für Flüssigkeiten konstruiert, in dem zur Schallreflexion die freie Flüssigkeitsoberfläche benutzt wird. Eine besondere Vorrichtung, die die Höhe des Flüssigkeitsspiegels äußerst fein zu regeln gestattet, macht das Gerät für Messungen bei Frequenzen von etwa 6 MHz ($\lambda = 0{,}25$ mm) geeignet.

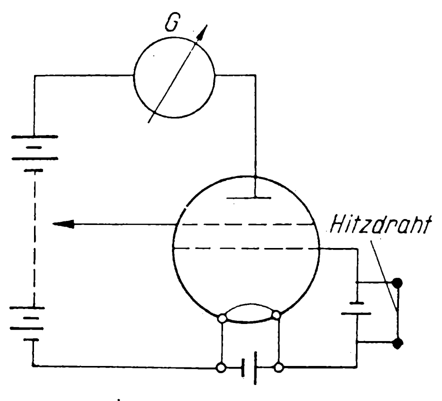


Abb. 50. Verstärkerschaltung mit Hitzdraht im Gitterkreis

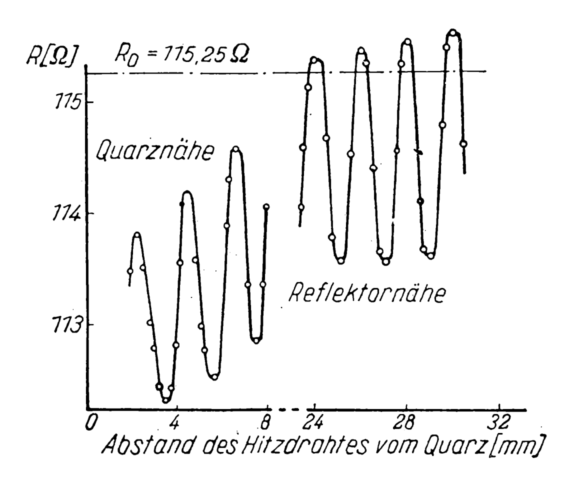


Abb. 51. Widerstandsänderung des Hitzdrahtes bei dessen Verschiebung im Ultraschallfeld. Ruhewert des Drahtwiderstandes $R_0 = 115{,}25\,\Omega$

N. L. Telesnin und W. A. Krassilnikow [305] geben eine interessante Abwandlung der Interferometermethode an. Sie benutzen in ihrem Gerät fortschreitende Wellen statt stehender, woraus sich folgende Wirkungsweise ergibt: In der zu untersuchenden Flüssigkeit werden Ultraschallwellen erzeugt, deren Frequenz stetig regelbar ist. In einer gewissen Entfernung L vom Schallgeber befindet sich ein piezoelektrischer Schallempfänger, der die ihn erreichenden elastischen Schwingungen in elektrische Schwingungen umwandelt. Letztere werden dem einen Ablenkplattenpaar eines Oszillographen zugeführt. Das zweite Plattenpaar erhält die gleiche Wechselspannung, mit der der piezoelektrische Schallgeber angeregt wird. Auf dem Leuchtschirm des Oszillographen erscheint demzufolge eine Lissajou-Figur mit dem Frequenzverhältnis von 1:1. Je nach Größe der Entfernung zwischen Schallgeber und -empfänger sowie in Abhängigkeit von der Schallfrequenz f und der Schallgeschwindigkeit a ändert sich der Phasenunterschied zwischen den Ablenkspannungen; die Lissajou-Figur wird sich infolgedessen bei einer kontinuierlichen Änderung von f oder L drehen, wie dies Abb. 52 darstellt.

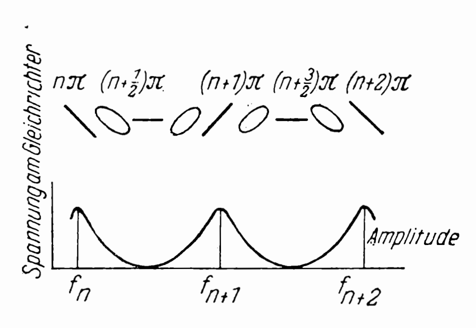


Abb. 52. Drehung der Lissajou-Figur

Die Geschwindigkeit a des Ultraschalls läßt sich dann nach den einfachen Formeln

$$a = \frac{\Delta L f}{n}$$

bzw.

$$a = \frac{L \Delta f}{n}$$

errechnen, worin f die Ultraschallfrequenz, Δf ihre Änderung, L den Abstand zwischen Schallgeber und -empfänger, ΔL die Änderung dieses Abstands und n die Zahl der vollen Umläufe der Lissajou-Figur bedeuten. Von Nachteil ist bei diesem Verfahren allerdings, daß sich infolge Reflexion an den Gefäßwänden stehende Wellen ausbilden können, die zwar nur geringe Intensität besitzen, trotzdem aber die Beobachtung erschweren können.

Als Schallgeber wurde im zitierten Falle ein Schwingquarz mit Messingelektroden benutzt, von denen eine mit einer runden Öffnung versehen war. Diese wurde mit einer entsprechenden Öffnung im Flüssigkeitsbehälter zur Deckung gebracht. Durch eine auf die zweite Elektrode drückende Blattfeder wurde der Schwingquarz gegen die Öffnung im Flüssigkeitsbehälter gepreßt. Mit dieser Anordnung gelang es, Ultraschallschwingungen in einem relativ

großen Frequenzbereich zu erzeugen. So ließen sich beispielsweise mit einem 730 kHz-Quarz Ultraschallwellen mit Frequenzen zwischen 650 und 810 kHz erzielen. Als Schallempfänger diente eine in Plexiglas vergossene 1,5 mm starke Turmalinscheibe von 20 mm Durchmesser. Bei Verwendung eines schreibenden Phasenmessers lassen sich mit der beschriebenen Methode schnelle Änderungen der Schallgeschwindigkeit festhalten.

Bisweilen wird auch in Interferometern der Reflektor durch einen auf die Frequenz des Schallgebers abgestimmten piezoelektrischen Schallempfänger ersetzt, ohne jedoch an dem Prinzip des Interferometers etwas zu ändern. Man kann dann ebenfalls die Schallgeschwindigkeit bestimmen, wobei sich allerdings kaum Vorteile gegenüber dem gewöhnlichen Interferometer ergeben.

Weiterhin wurden Versuche unternommen, mit einem Mikro-Thermoelement unmittelbar die Temperatur in der Schallwelle zu messen [46, 67]. Dieses recht interessante Verfahren hat jedoch keine breitere Anwendung gefunden.

Dagegen sind optische Verfahren zur Schallgeschwindigkeitsmessung in Flüssigkeiten weit verbreitet. Sie beruhen meist auf der Erscheinung der Lichtbeugung an einem Ultraschall-Beugungsgitter. Bei der Schallwellenausbreitung in einer Flüssigkeit treten in dieser bekanntlich abwechselnd Verdichtungen und Verdünnungen auf. Da der Brechungsindex der Flüssigkeitsteilchen von ihrer Dichte abhängt, sind den periodischen Dichteschwankungen auch entsprechende periodische Änderungen des Lichtbrechungsindexes zugeordnet, was sowohl für stehende als auch für fortschreitende Wellen gilt. Somit stellt eine in Ultraschallschwingungen versetzte Flüssigkeit, die in eine durchsichtige Küvette mit planparallelen Wänden eingeschlossen ist, gewissermaßen ein Beugungsgitter dar. Die Rolle der Gitterkonstanten spielt in diesem Fall die Wellenlänge λ des Ultraschalls. Das erhaltene Ultraschallgitter stellt ein „schichtförmiges" Raumgitter dar. Der Umstand, daß sich im Fall fortschreitender Wellen das Beugungsgitter bewegt, ist belanglos, da die Schallgeschwindigkeit im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit verschwindend klein ist. Die Theorie der Lichtbeugung an einem Ultraschallgitter wurde von RYTOW in den Arbeiten [300, 301, 311] ausführlich entwickelt.

Eine Anordnung zur Schallgeschwindigkeitsmessung nach diesem Verfahren zeigt Abb. 53. Das aus einer Lichtquelle L tretende monochromatische Licht

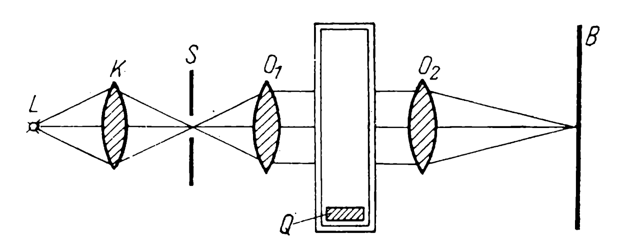


Abb. 53. Anordnung zur Beobachtung der Lichtbeugung an Ultraschallwellen

schmalen Spalt S konzentriert. Mittels
palt austretenden divergierenden Licht-
el zusammengefaßt, das nun durch eine
lüssigkeit enthaltende Küvette geleitet
zur Erzeugung von Ultraschallschwin-
nweitige Objektiv O_2 bildet die Licht-
). Solange der Quarz nicht schwingt, ist
g des Spaltes zu sehen. Wird der Quarz
n auf dem Schirm außer dem zentralen
weiter, dritter und bisweilen auch noch
ch richtig bemerkt wurde [4], kann in
llgeschwindigkeit in Flüssigkeiten das

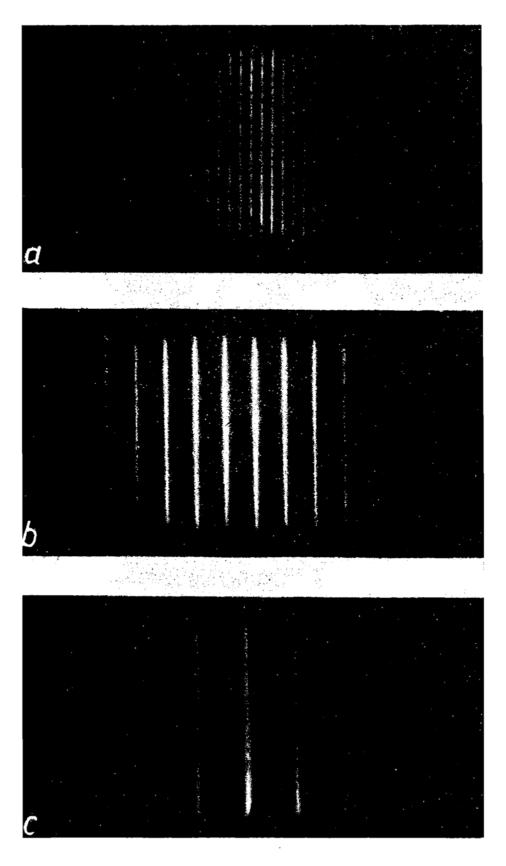


Abb. 54.
Lichtbeugung am Ultraschallgitter in Xylol, *a*: Grundschwingung, *b* und *c*: dritte und fünfte Oberschwingung

.d λ_{opt} läßt sich somit leicht die Schall
ːugungsbild photographiert, so erhält m
s Bildes mit einem Mikrophotometer odeı
ng kann d_n unmittelbar an der Skala des C
.e erzielbare Genauigkeit ist im letzteren
ɜtrieren, kann jedoch meist als ausreich
:h, bei visueller Bestimmung von d_n K
ıes gewöhnlichen Strichgitters mit beka
ogs mit dem Ultraschallgitter vorzuneh

Wie schon erwähnt, ist für Beugungs
cht zu benutzen. Als Lichtquelle dient
ɜsonders geeignet ist eine Quecksilber-H
stung gestattet, mit kürzeren Belichtu

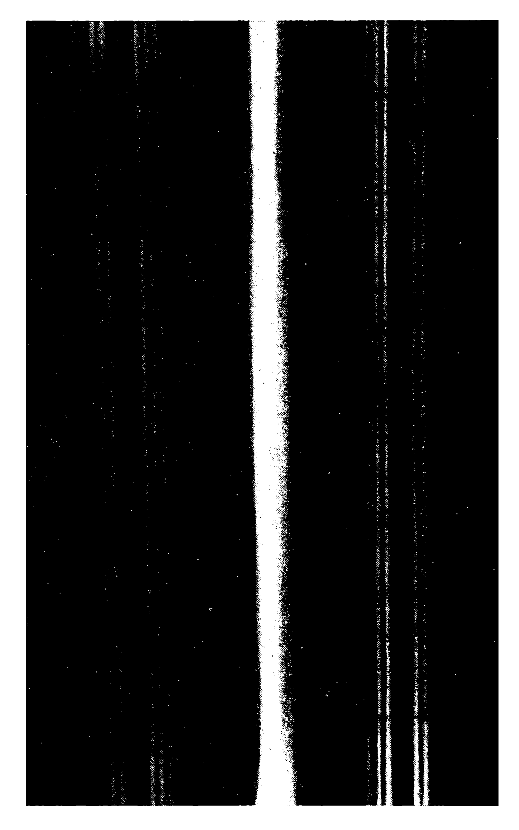


Abb. 55.
ugungsspektrum, erhalten durch Ultraschallgitter
Dämpfen. Als Lichtquelle diente eine Quecksilber-
lampe ohne Filter

Erscheinung tritt. Bei nicht zu geringen Dampfdrücken (einige Atmosphären) werden Spektren mehrerer Ordnungen beobachtet.

Optische Methoden gestatten, die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten vom Schmelzpunkt bis zur kritischen Temperatur zu bestimmen, während bei Gasen und gesättigten Dämpfen die Anwendungsmöglichkeit bei Drücken von einigen Atmosphären beginnt und nach oben hin nicht begrenzt ist.

Außer der beschriebenen Methode bestehen noch weitere optische Verfahren zur Untersuchung der Schallausbreitung (s. [51]). Da ihre Anwendungsmöglichkeiten jedoch beschränkt sind, kann auf eine Beschreibung des größten Teils von ihnen hier verzichtet werden.

Es sei nur noch kurz das sogenannte Schlierenverfahren nach TOEPLER beschrieben, da dieses für Forschungszwecke Möglichkeiten bietet, die bei Benutzung des Lichtbeugungseffektes am Ultraschallgitter nicht gegeben sind [76].

Der Gedanke des Schlierenverfahrens besteht in folgendem: Das aus einer Lichtquelle L (Abb. 56) tretende Licht wird durch einen Kondensor K auf die in seinem Brennpunkt S liegende Öffnung im Schirm D_1 konzentriert. S liegt gleichzeitig im Hauptbrennpunkt der Linse O_1, so daß die aus S kommenden Strahlen nach Durchgang durch die Linse O_1 parallel laufen. Die Linse O_2 sammelt wiederum die parallelen Strahlen in ihrem Hauptbrennpunkt S_0, der damit auch Abbildung des Punktes S ist. Wird auf dem Wege der parallelen

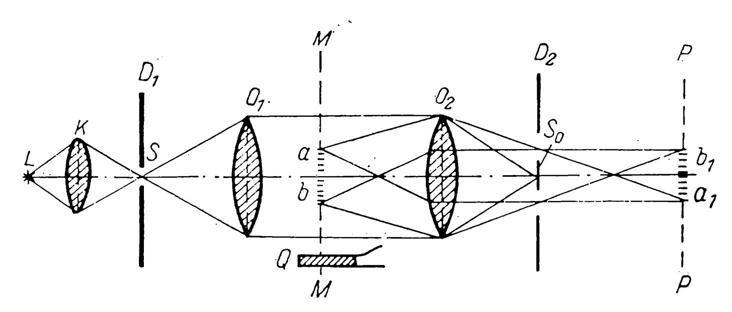


Abb. 56. Schlierenverfahren nach TOEPLER

Strahlen zwischen O_1 und O_2 eine Inhomogenität des Mediums hervorgerufen — z. B. in Form eines durch den Quarz Q erzeugten Schallfeldes ab in der Ebene MM —, so wird ein Teil der Lichtstrahlen sich nicht mehr in S_0 treffen. Deckt man nun S_0 durch einen besonderen Schirm D_2 ab, der nur die abgelenkten Strahlen durchläßt und die nichtabgelenkten zurückhält, so ergibt sich hinter ihm in der Ebene PP eine Abbildung a_1b_1 des Schallfeldes ab. Bei einer Störung der Homogenität des Mediums durch eine stehende Schallwelle sind auf dem Projektionsschirm deutlich Wellenflächen zu erkennen. Durch Photographieren des Feldbildes und mikrophotometrische Auswertung desselben läßt sich der Abstand zwischen den einzelnen Wellen bestimmen. Bei Verwendung hochfrequenter stroboskopischer Beleuchtung können Messungen auch in fort-

nden Ultraschallwellen vorgenommen werden [155] (Abb. 57). Au
tenen photographischen Aufnahme lassen sich Schlüsse auf Char
Homogenitätsgrad des Schallfeldes ziehen [52]. Wird beim Arbeite
ufenden Wellen Dauerlicht statt intermittierendem verwendet, so
nur einen Ultraschallstrom, der meist aus einem Bündel divergier
Strahlen besteht. Auf diese Art wurden die Aufnahmen Abb. 8*a*
16) gewonnen. Die Schlierenmethode findet breiteste Anwendung b

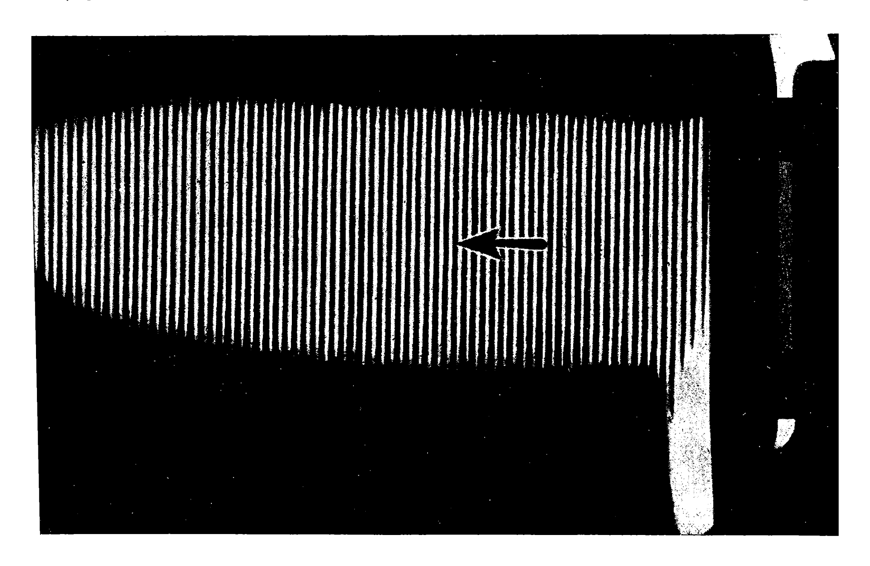


Abb. 57. Abbildung eines nach dem Schlierenverfahren sichtbar gemachten Ultraschallfeldes

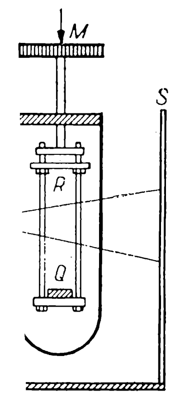


Abb. 58. Anordnung zur Messung der Geschwindigkeit

Untersuchung von Ultraschallfeldern, insbesonde
Sichtbarmachung von Reflexions- und Beugur
scheinungen [76].

Für Schallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigk
wurde in jüngster Zeit eine einfache optische Me
angegeben [53], die ohne spezielle Küvetten ausk
und auch bei kleinen Flüssigkeitsmengen anwendb
Das Prinzip dieser Methode ist in Abb. 58 darge
In ein Reagenzglas mit der zu untersuchenden Flüssi
wird ein Schwingquarz Q eingetaucht, der zusar
mit dem Reflektor R an einem besonderen Sch
befestigt ist. Durch geringe Längsverschiebung
Reflektors auf dem Schlitten lassen sich im I
zwischen Quarz und Reflektor stehende Wellen
stellen. Der gesamte Schlitten kann durch eine M
meterschraube M gehoben oder gesenkt werden.

Wird die Anordnung in schwingendem Zustande von einer punktförmigen Lichtquelle aus durchstrahlt, so ergibt sich auf dem Mattglasschirm S eine Abbildung des Ultraschallfeldes in Form eines Systems paralleler Streifen. Beim Heben und Senken des Schlittens mit einer Mikrometerschraube bewegen sich die hellen und dunklen Streifen ebenfalls nach oben oder unten. Man markiert nun auf dem Schirm die Lage eines der Streifen und hebt oder senkt dann den Schlitten durch Drehen der Mikrometerschraube so lange, bis eine bestimmte Anzahl Streifen die markierte Stelle auf dem Schirm passiert hat. Aus der (an der Mikrometerschraube abzulesenden) Schlittenverschiebung, die dem Durchgang einer bestimmten Anzahl von Streifen durch die Schirmmarke entspricht, läßt sich sodann leicht die Schallwellenlänge in der gegebenen Flüssigkeit bestimmen. Daraus kann man bei bekannter Generatorfrequenz die Schallgeschwindigkeit berechnen. Zur Messung kann weißes Licht benutzt werden. Das Meßverfahren besticht durch seine Einfachheit; in einer Reihe von Fällen kann es recht nützlich sein.

Von S. J. SOKOLOW wurde ein Verfahren angegeben [54], mit dem Änderungen der Schallgeschwindigkeit in einem Medium recht genau gemessen werden können. Es ist von großer Bedeutung für verschiedene physikalisch-chemische Untersuchungen und soll im folgenden an Hand des Schemas der Abb. 59 erläutert werden.

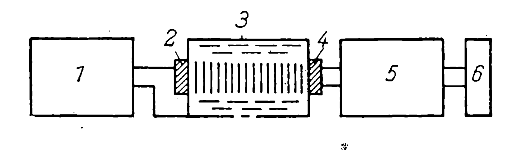


Abb. 59. Anordnung zur Schallgeschwindigkeitsmessung nach S. J. SOKOLOW

1 ist ein Oszillator, dessen Frequenz periodisch um 5—10% geändert wird (z. B. durch einen motorisch angetriebenen Drehkondensator oder auf elektronischem Wege). Die von ihm erzeugten elektrischen Schwingungen werden einem piezoelektrischen Ultraschallgeber *2*, gleichzeitig aber auch — induktiv ausgekoppelt — über den Verstärker *5* einem Oszillographen *6* zugeführt. Der Ultraschallgeber sendet in die zu untersuchende Flüssigkeit Ultraschallwellen aus, die, nach Durchlaufen der Flüssigkeit, bei ihrem Auftreffen auf den piezoelektrischen Empfänger *4* von diesem in elektrische Schwingungen mit der Frequenz f_1 zurückverwandelt werden. Da sich einerseits die Frequenz f des Generators und damit auch des Schallgebers dauernd ändert, andererseits aber die Schallwelle eine endliche Zeit braucht, um vom Schallgeber zum Empfänger zu gelangen, wird im allgemeinen zu jedem Zeitpunkt ein Unterschied zwischen den Frequenzen am Schallgeber und -empfänger bestehen. Dieser Frequenzunterschied $f_1—f = \Omega$ wird nach Verstärkung vom Oszillographen angezeigt. Bei gegebener Entfernung zwischen Geber und Empfänger

ist der beobachtete Frequenzunterschied Ω umgekehrt proportional der Schallgeschwindigkeit. Mit diesem Verfahren lassen sich äußerst kleine Veränderungen der Schallgeschwindigkeit nachweisen.

Im Fall extrem kleiner Schallgeschwindigkeitsänderungen empfiehlt S. J. Sokolow, Ultraschallschwingungen gleichzeitig durch zwei Gefäße laufen zu lassen, in deren einem die Schallgeschwindigkeit unverändert bleibt, während sie sich im anderen ändert. Dem Anzeigegerät werden die von den beiden Schallempfängern empfangenen Frequenzen zugeführt. Geringste Änderungen der Schallgeschwindigkeit lassen sich dann nachweisen, da Frequenzschwankungen äußerst genau bestimmt werden können.

Damit sei die Betrachtung der Verfahren zur Schallgeschwindigkeitsbestimmung abgeschlossen. Wir wenden uns nunmehr den Methoden zur Bestimmung der Ultraschall-Absorptionskoeffizienten für verschiedene Körper zu.

Experimentell stellt die Messung der Ultraschallabsorption eine wesentlich schwierigere Aufgabe dar als die Messung der Geschwindigkeit des Ultraschalles. Das älteste Verfahren zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten beruht auf der Messung des Schallstrahlungsdrucks*) an der jeweiligen Stelle des Schallfeldes. Trifft eine ebene Schallwelle auf eine senkrecht zu ihrer Fortpflanzungsrichtung stehende unendlich große Fläche auf, die den Schall vollkommen reflektiert, so übt die Schallwelle auf die Fläche bekanntlich [312] einen Schallstrahlungsdruck P_{st} aus, für den die Beziehung

$$P_{st} = [\gamma - 1] \frac{2E}{a} \tag{2.1}$$

gilt, worin E die Schallintensität ist, die in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit einwirkt, a die Schallgeschwindigkeit und $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen für konstanten Druck und konstantes Volumen bedeuten. Aus den Schallstrahlungsdrücken P_{st_1} und P_{st_2} in zwei Punkten, deren Entfernungen von der Schallquelle mit x_1 und x_2 bezeichnet sein mögen, läßt sich der Absorptionskoeffizient α nach der Formel

$$\alpha = \frac{1}{2\,(x_2 - x_1)} \ln \frac{P_{st_1}}{P_{st_2}} \tag{2.2}$$

berechnen. Erstmalig wurde diese Methode der Schallabsorptionsbestimmung im Laboratorium von P. N. Lebedew [55] angewandt. Zur Messung des Schallstrahlungsdrucks wird meist eine Torsionswaage (Abb. 60) oder auch eine analytische Waage benutzt, deren eine Waagschale durch einen geeigneten

---

*) Im älteren Schrifttum „Schalldruck" genannt, womit der durch die quadratischen Glieder der Wellengleichung bedingte Gleichdruck im Unterschied zum Schallwechseldruck gemeint ist. (Der Übersetzer.)

Schallstrahlungsdruck-Empfänger ersetzt ist *). Man kann auch, wie in Abb. 61 dargestellt, den Schallstrahlungsdruck einfach aus der Ablenkung eines Metallflügels *6* bestimmen, der um eine horizontale Achse drehbar angeordnet ist;

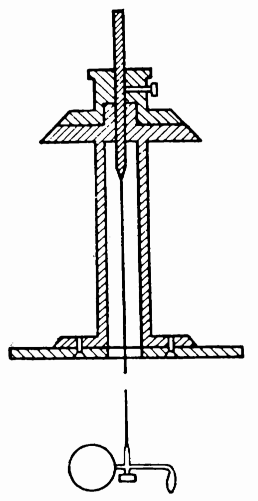


Abb. 60. Torsionswaage

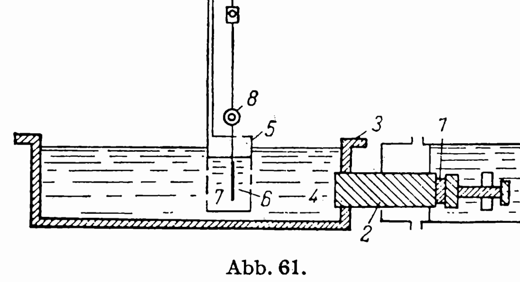


Abb. 61.
Anordnung zur Bestimmung der Schalldämpfung durch Messung des Schallstrahlungsdruckes nach I. MICHAILOW und S. GUREWITSCH

zur Ablesung dient ein Mikroskop *8* mit Okularmikrometer. Da zähe Flüssigkeiten die Bewegung des Flügels stark hemmen würden, ordnet man den Flügel bei Messungen in derartigen Flüssigkeiten in einer aus dünnem Aluminiumblech gefertigten Küvette *5* an, die mit einer Flüssigkeit *7* geringer Viskosität gefüllt ist. Die hier beschriebene Anordnung wurde zu Messungen bei hohen Temperaturen benutzt [56], der Schwingquarz *1* daher nicht unmittelbar in der zu untersuchenden Flüssigkeit *4* angeordnet, sondern mit dieser durch einen wassergekühlten Stahlstab *2* gekoppelt, der in den Flüssigkeitstrog *3* hineinragt. Druckmessungen zur Bestimmung der Schalldämpfung wurden von vielen Forschern durchgeführt [57—59, 313, 363 u. a.]. Bei der Ermittlung von Absorptionskoeffizienten auf Grund von Messungen des Schallstrahlungsdruckes können beachtliche Fehler auftreten, deren hauptsächlichste Ursachen nachstehend gezeigt sein sollen.

Bei Untersuchungen der Schallabsorption in Gasen kommt als hauptsächlichste Fehlerquelle die Existenz einer Gleichströmung im Gas, als sogenannter „Quarzwind" bezeichnet, in Frage, die durch die hochfrequenten Schwingungen des Quarzes verursacht wird. Der Quarzwind kann den zu untersuchenden Vorgang vollkommen entstellen und dadurch von vornherein falsche Absorptionswerte bedingen. Es ist äußerst schwierig, diesen Meßfehler vollkommen

*) Wie von I. T. SOKOLOW [340] gezeigt wurde, läßt sich der Schallstrahlungsdruck auch durch Messung des auf eine Kugel ausgeübten Strahlungsdruckes unter Anwendung der hierfür bestehenden mathematischen Theorie bestimmen.

zu vermeiden. In Flüssigkeiten kann man der Ausbildung solcher schädlichen, durch die Schwingungen des Schallgebers verursachten Gleichströmungen dadurch begegnen, daß man die Schallempfänger von dem Schallgeber durch dünne Zwischenwände abtrennt [56]. Allerdings besteht dann wiederum die Gefahr, daß das Meßergebnis durch Schallwellen verfälscht wird, die nach Reflektion am Empfänger von den Zwischenwänden nochmals auf den Empfänger zurückgeworfen werden. Es ergeben sich dann falsche Werte des Schallstrahlungsdrucks*).

Weiterhin können durch Inhomogenität des Schallfeldes Fehler entstehen. Um den Einfluß von Feldinhomogenitäten auszuschließen, mißt man den Schallstrahlungsdruck an mehreren Punkten einer im jeweiligen Abstand vom Schallgeber senkrecht zum Schallstrahl liegenden Ebene [60]. Aus den verschiedenen Meßwerten wird dann für jede Ebene ein Mittelwert gebildet und die Berechnung des Schallstrahlungsdrucks mit diesen Mittelwerten durchgeführt.

Wesentliche Fehler können schließlich entstehen, wenn die Konvergenz des Schallstrahles nicht berücksichtigt wird. Die von einer ebenen runden Quarzscheibe abgestrahlte Schallenergie liegt fast vollständig innerhalb eines Kegels, für dessen halben Öffnungswinkel A die Beziehung gilt [294]

$$\sin A = 1,\quad 2\,\frac{\lambda}{D} \approx A,$$

mit der Wellenlänge λ des Ultraschalls und dem Durchmesser D der Quarzscheibe. Infolge dieser Konvergenz gelangt mit zunehmender Entfernung zwischen Schallgeber und -empfänger immer weniger abgestrahlte Schallenergie zum Empfänger. Bei 990 kHz beträgt der Konvergenzwinkel des von einer Quarzplatte mit 9 mm Durchmesser in Wasser erzeugten Schallstrahles ungefähr 12° [1]. Die Abnahme des Schallstrahlungsdruckes ist somit in diesem Fall bei kleinen Abmessungen des Empfängers nicht nur durch Schallabsorption bedingt, sondern auch darauf zurückzuführen, daß einfach mit zunehmender Entfernung des Empfängers ein immer größerer Anteil der abgestrahlten Energie am Empfänger vorbeiläuft. Die hierdurch entstehenden Fehler sind beträchtlich, und ihre Ursachen lassen sich nur schwer beheben. Man ist daher in letzter Zeit von dieser Methode, die Schallabsorption durch Druckmessungen zu ermitteln, abgekommen und zieht zur Bestimmung der Schallabsorption in Gasen Interferometermessungen oder — wie auch bei Flüssigkeiten — optische Verfahren vor.

Die Verwendung des Interferometers zur Bestimmung der Ultraschallabsorption in Gasen beruht darauf, daß die durch Absorption auf der Strecke Schallgeber — Reflektor bedingte Änderung der Rückwirkung der reflektierten Welle auf den Schallgeber gemessen wird. Wie aus Abb. 62 hervorgeht, nehmen

---

*) Der Absorption von Schallwellen bei ihrer Reflexion an einer festen Grenzfläche ist eine Arbeit von KONSTANTINOW gewidmet [314].

die durch Ausbildung stehender Wellen verursachten Anodenstromschwankungen mit zunehmender Entfernung Schallgeber—Reflektor ab. Die Theorie der Berechnung des Absorptionskoeffizienten aus den mit einem Interferometer erhaltenen Meßwerten ist kompliziert und liegt noch nicht in abgeschlossener Form vor. Wir wollen uns daher auf eine Beschreibung verschiedener bestehender Berechnungsmethoden unter Angabe der ihnen anhaftenden Mängel beschränken.

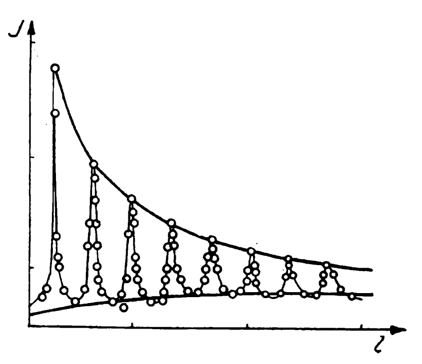


Abb. 62.
Anodenstromänderung des Generators in Abhängigkeit vom Reflektorabstand

Eine einfachste Formel zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten lautet [61]

$$\alpha = \frac{2{,}303}{2\,(x'' - x')} \lg \frac{I'_{max} - I'_{min}}{I''_{max} - I''_{min}}, \qquad (2.3)$$

wobei I'_{max}, I'_{min}, I''_{max} und I''_{min} die bei einem Abstand x' bzw. x'' des Reflektors vom Schallgeber gemessenen Maximal- und Minimalwerte des Anodenstroms darstellen.

Von L. Beljawskaja [62] wurde im Jahre 1934 folgende Gleichung zur Berechnung der Schallabsorption angegeben:

$$\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Ctg}\,\alpha''\,l = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_\infty - I_{min}}. \qquad (2.4)$$

Hierin bedeuten I_{max} und I_{min} den bei einem Abstand l*) zwischen Quarz und Reflektor gemessenen Anodenstrommaximal- bzw. -minimalwert und I_∞ die Größe des Anodenstromes bei unendlich großem Abstand Quarz—Reflektor. Man geht bei Benutzung dieser Formel so vor, daß man den Reflektor allmählich verschiebt und nach der Verstellung um ungefähr gleiche Strecken Δl (z. B. 0,5 cm) die jeweiligen Stromstärken I_{max} und I_{min} mißt. Die erhaltenen Werte werden (s. Abb. 63) als Ordinaten über den entsprechenden l-Werten als Abszisse aufgetragen. Zur Bestimmung von I_∞ schiebt man den Reflektor so weit vom Quarz, daß beim Verstellen des Reflektors keine Rückwirkung auf den Quarz mehr zu beobachten ist; der dann gemessene Anodenstrom ist der gesuchte Wert I_∞.

Nunmehr werden in einem Diagramm die Werte $\mathfrak{Ar}\,\mathfrak{Ctg}\,\frac{I_{max} - I_{min}}{I_\infty - I_{min}}$ über den Abständen l aufgetragen. Der Neigungswinkel der sich hierbei ergebenden Geraden ist gleich α''. Liegen die errechneten Werte nicht auf einer Geraden, so bedeutet dies, daß bei der Durchführung des Versuches nicht alle Voraussetzungen erfüllt waren, die der Gleichung (2.4) zugrunde liegen.

*) Die Differenz $l_{I_{max}} - l_{I_{min}}$ ist klein gegen l und kann daher bei der Abstandsbestimmung Quarz — Reflektor vernachlässigt werden. (Anm. des Übersetzers).

Es bestehen auch andere Verfahren zur Berechnung des α. So kann man z. B. theoretisch die Abhängigkeit zwischen Absorptionskoeffizienten und Breite der Spitzen der Rückwirkungskurve bestimmen und an Hand der gewonnenen Beziehung die Dämpfung des Ultraschalls in verschiedenen Gasen bestimmen [63].

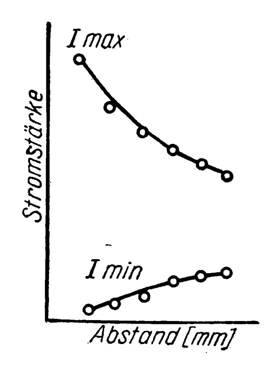


Abb. 63.
Diagramm zur Erläuterung der Absorptionsberechnung nach BELJAWSKAJA

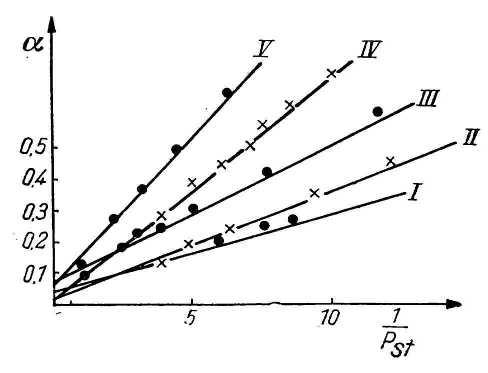


Abb. 64.
Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom reziproken Schallstrahlungsdruck, gemessen bei 379 kHz (I), 397 kHz (II), 481,5 kHz (III), 577 kHz (IV), 716 kHz (V)

Allen diesen Methoden haftete jedoch ein Mangel an: die von verschiedenen Beobachtern ermittelten Absorptionswerte wichen stark voneinander ab. Es wäre falsch, die Ursache hierfür nur in zufälligen Fehlern bei der Durchführung des jeweiligen Versuchs oder in der Verwendung nicht genügend reiner Medien zu sehen.

Von PUMPER [18] wurde darauf hingewiesen, daß der nach dem Verfahren von BELJAWSKAJA errechnete Absorptionskoeffizient in Übereinstimmung mit der Theorie tatsächlich eine lineare Funktion des reziproken Schallstrahlungsdruckes $\frac{1}{P_{st}}$ darstellt, wie dies aus Abb. 64 hervorgeht. Jedoch müßten nach dieser Theorie die Geraden durch den Koordinatenanfangspunkt gehen, indessen hat aber α bei $\frac{1}{P_{st}} = 0$ einen gewissen endlichen Wert α_0. PUMPER nimmt nun an, daß die im Interferometer beobachtete Absorption sich aus der eigentlichen Absorption und einer durch Inhomogenität des Ultraschallfeldes verursachten Streuung der Schallenergie zusammensetzt. Die Größe dieses zweiten Energieverlustanteils ist durch die Eigenschaften der Quarzscheibe und die Schallwellenlänge unabhängig vom Schallstrahlungsdruck im Gas gegeben. Somit ist der nach BELJAWSKAJA gemessene Absorptionskoeffizient α'' als Summe des wahren Absorptionskoeffizienten α und eines durch Streuung der akustischen Energie bedingten Summanden α_0 aufzufassen:

$$\alpha'' = \alpha + \alpha_0.$$

Durch Bestimmung des Absorptionskoeffizienten α'' bei verschiedenen Drücken und Konstruktion der Kurve $\alpha'' = f\left(\frac{1}{P_{st}}\right)$ lassen sich dann α_0 und α getrennt ermitteln. Die so gefundenen Werte der Schallabsorption in verschiedenen Gasen zeigen bereits eine bessere Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden. Allerdings ist die beschriebene Methode experimentell noch nicht erschöpfend untersucht worden; ungeklärt bleibt auch zunächst, warum die von anderen Forschern für verschiedene Gase gefundenen Absorptionskoeffizienten sich mit den Werten PUMPERs teilweise decken, bei einigen Gasen jedoch differieren.

Im Schrifttum wird darauf hingewiesen, daß die Größe der Rückwirkung auf den Quarz weitgehend davon abhängig ist, wie Generator und Schwingquarz aufeinander abgestimmt sind [64]. Dabei wird gezeigt, daß Gl. (2.3) zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten nur dann benutzt werden darf, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{I_{\max} - I_{\min}}{x''} < 0{,}03, \\ &\left.\begin{aligned} &\alpha\, x'' \\ &2\alpha\, x' \end{aligned}\right\} > 2{,}5. \end{aligned}\right\} \tag{2.5}$$

Die erste Bedingung gibt die zulässigen Grenzen für die Rückwirkung auf den Quarz an, während durch die zweite Bedingung die Grenzwerte für den Abstand Quarz — Reflektor festgelegt werden.

Obgleich vorstehende Überlegungen auch eine Erklärung für die abweichenden Absorptionswerte bei Interferometermessungen geben, so kann doch die Theorie dieser Methode noch nicht als vollkommen ausgereift betrachtet werden.

Eine allgemeine Theorie des Interferometers wurde von P. E. KRASNUSCHKIN aufgestellt [42, 43]. Es darf als sicher gelten, daß die Amplitudenverteilung auf der Oberfläche des Schwingquarzes den Verlauf der Rückwirkungskurve wesentlich beeinflußt. KRASNUSCHKIN zeigte nun, daß die Inhomogenität des Schallfeldes im Interferometer als Folge einer Überlagerung ebener Wellen von verschiedenem Typus χ_j, die sich unverzerrt in Richtung der Interferometerachse fortpflanzen, aufgefaßt werden muß. Diese Wellen unterscheiden sich in ihrer Phasengeschwindigkeit und im Dämpfungsmaß, die beide nicht nur von den physikalischen Eigenschaften des Mediums, sondern auch von einem gewissen Parameter χ_j ($j = 0, 1, 2, 3, \cdots$) abhängen. χ_0 entspricht der gewöhnlichen ebenen Welle mit homogener Wellenfront. Mit wachsendem j wird die Struktur der Wellen komplizierter, Phasengeschwindigkeit a_j und Dämpfungsmaß α_j nehmen zu. Die praktisch beobachtete Rückwirkungskurve entsteht durch Überlagerung von mehreren Rückwirkungs-Elementarkurven, deren jede einem bestimmten Wellentyp entspricht.

Würden die verschiedenen Wellen ungefähr gleich stark gedämpft, so müßte, da der Abstand zwischen den einzelnen Spitzen der Wellen von $\frac{\lambda}{2}$ verschieden ist, die Rückwirkungskurve an ein Linienspektrum erinnern. Durch die Dämpfung werden die Spitzen abgestumpft und — soweit sie Wellen mit kleinem j entsprechen — zu einer gemeinsamen Kurve verschmolzen.

Schwingt der Quarz sehr inhomogen, so treten zusätzliche Spitzen auf, die der Überlagerung von Wellen hoher Ordnungszahl j entsprechen — es kommt zur Bildung von Satelliten. Abb. 65 illustriert das Gesagte in anschaulicher Weise. In geringer Entfernung vom Schwingquarz überwiegen Spitzen, die Wellen hoher j-Ordnung entsprechen (I).

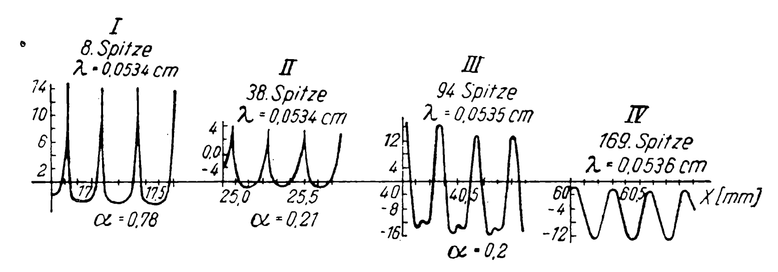


Abb. 65. Änderung des Verlaufs der Rückwirkungskurve mit zunehmender Entfernung Schallgeber — Reflektor

Mit zunehmender Entfernung vom Quarz weichen die Spitzen für Wellen mit kleinem j und Wellen mit großem j voneinander ab, und die Kurve zeigt Satelliten (Abb. 65, III). In noch größerer Entfernung vom Quarz verschwinden die Satelliten wieder, was entweder durch Dämpfung der Wellen mit hohem j-Wert oder aber dadurch zu erklären ist, daß die gegenseitige Verschiebung der Spitzen den Wert $\frac{\lambda}{2}$ erreicht. Äußerst wichtig ist dabei, daß sich mit größer werdendem Abstand Quarz — Reflektor die „Grund"spitze in ihrer Form immer mehr der Spitze einer homogenen ebenen Welle nähert, da die Spitzen höherer Ordnungszahl schneller abnehmen.

Bei geringer Entfernung vom Quarz ist der nach den entsprechenden Formeln errechnete Absorptionskoeffizient größer als sein wahrer Wert. In dem Maße wie die Wellen höherer Ordnungszahl j abklingen, strebt der mit einem Interferometer gemessene Absorptionskoeffizient seinem wahren Wert zu. Als Kriterium für das Arbeiten eines bestimmten Interferometers kann daher die Ermittlung des Absorptionskoeffizienten für ein Gas dienen, für das der Absorptionskoeffizient bekannt ist. Bestimmt man mit dem zu untersuchenden Interferometer den Absorptionskoeffizienten für ein derartiges „Bezugsgas", so kann aus dem gefundenen Ergebnis auf die für das benutzte Interferometer charakteristische Struktur des Ultraschallfeldes geschlossen werden. Unter Berücksichtigung dieser Struktur läßt sich dann nach der von KRASNUSCHKIN entwickelten

Theorie der Absorptionskoeffizient des Ultraschalls im zu untersuchenden Gas aus dem Rückwirkungsdiagramm mit größerer Genauigkeit bestimmen. Näheres über das anzuwendende Berechnungsverfahren findet der Leser in der Originalarbeit [42]. KRASNUSCHKIN zeigte, daß nach der Methode von PUMPER ermittelte Absorptionswerte mit einem gewissen Fehler behaftet sind, der bei leichten Gasen besonders groß ist.

Deckt sich der für ein „Bezugsgas" nach dem üblichen Verfahren bei großem Abstand des Reflektors vom Schwingquarz ermittelte Wert des Absorptionskoeffizienten mit dem zu erwartenden Wert, so kann man annehmen, daß der Quarz ein genügend homogenes Ultraschallfeld erzeugt.

Es empfiehlt sich, bei Interferometermessungen zunächst durch Ausprobieren verschiedener Quarze und Quarzhalterungen eine ausreichende Homogenität des Ultraschallfeldes zu erzielen; die hierfür aufgewandte Zeit macht sich durch wesentliche Vereinfachung der folgenden Untersuchungen in jedem Fall bezahlt. Zu beachten ist auch, daß befriedigende Ergebnisse bei der Schallabsorptionsmessung im „Bezugsgas" nur dann eine Gewähr für richtige Werte der Schallabsorption im zu untersuchenden Gas geben, wenn letzteres ein Molekulargewicht besitzt, das nicht allzu weit unter dem des „Bezugsgases" liegt.

In geringer Entfernung vom Schallgeber werden infolge der erwähnten Überlagerung von Spitzen höherer Ordnungszahl die Wellenlängen- und folglich auch die Schallgeschwindigkeitsbestimmung fehlerhaft, was ebenfalls zu berücksichtigen ist [65, 66].

Schallabsorptionsmessungen mit Interferometern wurden in Gasen in großer Anzahl durchgeführt [68—72, 315 u. a.].

Die hierbei erzielte Genauigkeit ist nicht sehr groß, sie liegt bei 10—20%.

Zur Schallabsorptionsbestimmung in Flüssigkeiten wird das Interferometerverfahren nur selten angewandt [1], was durch die geringe Schalldämpfung in Flüssigkeiten und die infolgedessen nur geringe Rückwirkungsänderung beim Verschieben des Reflektors bedingt ist.

Man bestimmt daher die Schallabsorptionskoeffizienten von Flüssigkeiten hauptsächlich auf optischem Wege.

Die meisten gebräuchlichen Verfahren machen dabei von der schon erwähnten Lichtbeugung an einem Ultraschallgitter Gebrauch. Zwischen der Intensität der entstehenden Beugungsspektren 1., 2., 3., ... Ordnung und der Stärke des Ultraschalls besteht eine im allgemeinen recht komplizierte Abhängigkeit [1, 351]. Beschränkt man sich jedoch auf schwache Ultraschallfelder, bei denen lediglich Beugungsspektren erster Ordnung entstehen, so kann angenommen werden, daß die Intensität letzterer in einer linearen Beziehung zur Ultraschallamplitude steht. Es genügt daher bei Schallabsorptionsmessungen, die Intensität der Beugungssprektren erster Ordnung in zwei verschiedenen Entfernungen vom Schwingquarz zu bestimmen.

Mit zunehmender Intensität des Beugungsspektrums erster Ordnung wird das zentrale Spaltbild (nullter Ordnung) entsprechend schwächer. Eine von BIQUARD [73] entwickelte Methode zur Bestimmung der Ultraschallabsorption macht hiervon Gebrauch, indem die Intensität des Zentralbildes ohne und mit Ultraschalleinwirkung gemessen wird, d. h. einmal, wenn das gesamte eingestrahlte Licht im Zentralbild vereinigt ist, und ein weiteres Mal, wenn ein Teil des Lichtes zur Erzeugung der Beugungsspektren erster Ordnung aufgewandt wird.

Die Intensität des zentralen Spaltbildes ohne Ultraschallfeld sei I_0, während die Intensität des gleichen Bildes bei Vorhandensein des Ultraschallfeldes und damit bei Abbeugung eines Teiles des Lichtes mit I bezeichnet sein möge. Die Ströme einer Photozelle bewirken in beiden Fällen zwei verschiedene Galvanometerausschläge m_0 und m. Bezeichnet man noch den Abstand vom Schwingquarz mit x und den Ultraschall-Absorptionskoeffizienten für das betreffende Medium mit α, so ergibt sich

$$\frac{I_0-I}{I_0}=\frac{m_0-m}{m_0}=kI_0\,e^{-2\alpha x}, \tag{2.6}$$

worin k einen Proportionalitätsfaktor darstellt.

Da der zu beobachtende Intensitätsunterschied und damit auch die Änderung des Photozellenstromes nur sehr gering sind, muß zur Messung des letzteren eine Kompensationsmethode angewandt werden. Der ohne Ultraschallfeld fließende Photozellenstrom I_0 wird dabei durch eine Batterie-Gegenspannung so kompensiert, daß m_0 gleich dem Nullausschlag des Galvanometers ist.

Bei eingeschaltetem Ultraschallgeber wird ein Teil des Lichtes durch Beugung von der Photozelle abgelenkt; die Kompensationsschaltung kommt aus dem Gleichgewicht und bewirkt einen bestimmten, der Stromdifferenz I_0-I proportionalen Ausschlag des Galvanometers. Aus zwei in verschiedenen Abständen vom Quarz vorgenommenen Messungen läßt sich dann der Absorptionskoeffizient α des untersuchten Mediums berechnen [73]. So einfach dieses Verfahren im Prinzip erscheint, ist doch seine praktische Durchführung meist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden. Diese entstehen dadurch, daß die Messungen in verschiedenem Abstand vom Piezoquarz bei genau gleichen Schwingbedingungen desselben vorgenommen werden müssen. Man überwacht daher letztere durch Messung des durch den Quarz fließenden Stromes, der der Intensität des erzeugten Ultraschallfeldes proportional ist. Auch die Leuchtstärke der Lichtquelle muß streng konstant gehalten werden. Beide Forderungen lassen sich nur schwer erfüllen.

Eine einfachere und dabei genauere Meßmethode wurde von P. A. BASHULIN entwickelt [74, 75]. Abb. 66 stellt schematisch die von ihm benutzte Anordnung dar. Die Linse C sammelt das von einer punktförmigen Lichtquelle S herrührende Licht im Brennpunkt, in dem sich die kreisförmige Öffnung einer Blende P befindet. Das nach Durchtritt durch die Blendenöffnung divergie-

rende Licht wird mit Hilfe des Objektivs O_1 zunächst in ein breites homogenes Bündel paralleler Lichtstrahlen verwandelt. Aus diesem werden durch eine Blende D, die mehrere parallele Schlitze besitzt, schmale Lichtstreifen ausgeblendet, die die in einer durchsichtigen Küvette befindliche Flüssigkeit durchdringen.

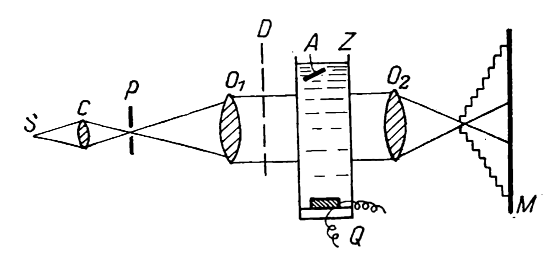


Abb. 66. Anordnung zur Messung der Schallabsorption in Flüssigkeiten nach P. A. BASHULIN

Senkrecht zur Richtung der Lichtstrahlen wird die Flüssigkeit von Ultraschallwellen durchsetzt. Um Schallreflexionen am Flüssigkeitsspiegel zu vermeiden, ist oberhalb der lichtdurchstrahlten Zone in der Flüssigkeit ein schallschluckender Körper A angeordnet. Das Objektiv O_2 bildet auf dem Schirm M gleichzeitig alle Spalte mit den entsprechenden Beugungsspektren ± 1. Ordnung ab, die photographisch festgehalten werden.

Die so erhaltene Aufnahme wird ausphotometriert und aus der Intensität der Beugungsspektren erster Ordnung die Intensität des Ultraschalls in verschiedenen Entfernungen vom Quarz bestimmt, wobei man — wie schon erwähnt — davon ausgeht, daß bei Intensitäten, die nur Beugungsspektren erster Ordnung verursachen, eine lineare Abhängigkeit zwischen der Intensität des Beugungsspnektrums und der Ultraschallintensität besteht. Näheres über das Meßverfahren und die rechnerische Auswertung findet der Leser im Schrifttum [1, 75].

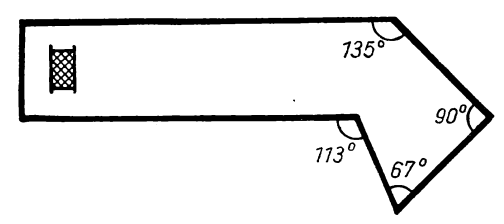


Abb. 67. Formgebung des Meßgefäßes zur Verhinderung eines Einflusses reflektierter Wellen (nach S. N. RSHEWKIN und S. KRETSCHMER)

Die optischen Methoden sind nicht fehlerfrei. Bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten auf optischem Wege ist mit einem Fehler von mindestens $\pm 5\%$ zu rechnen. Als Ursache hierfür ist u. a. die unerwünschte Reflexion der

Schallwellen an der Flüssigkeitsoberfläche oder an den Wänden der Küvette anzusehen. Zur Vermeidung reflektierter Wellen ordnet man im Meßgefäß schallabsorbierende Körper an, wie Glaswatte, Schwammgummi oder verschiedenartige poröse Platten.

Eine weitere Möglichkeit, reflektierte Wellen von der Meßstrecke fernzuhalten, besteht in der Verwendung besonders geformter Gefäße [76] nach Abb. 67. Die von den Wänden gebildeten Winkel sind hier so gewählt, daß praktisch keine reflektierten Schallwellen in den eigentlichen Meßteil des Gefäßes zurückgelangen können.

Zu Fehlmessungen kann es fernerhin kommen, wenn die Lichtstrahlen die Flüssigkeit nicht genau senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung des Ultraschalls durchqueren. Allerdings läßt sich dieser Fehler verhältnismäßig leicht beim Photometrieren der Aufnahme daran erkennen, daß die in die +1. und —1. Ordnung abgebeugten Spaltbilder eine unterschiedliche Intensität aufweisen.

Recht erschwerend wirken sich auch Konvektionsströmungen in der Flüssigkeit — als Folge ihrer ungleichmäßigen Erwärmung — aus. Häufig sind die Quarzschwingungen Ursache der ungleichmäßigen Erwärmung, weshalb es sich empfiehlt, den Quarz nur kurzzeitig schwingen zu lassen und mit möglichst kurzen Belichtungszeiten bei der Aufnahme der Beugungsspektren zu arbeiten.

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung des Ultraschall-Absorptionskoeffizienten macht davon Gebrauch, daß für kleine Ultraschallamplituden, bei denen lediglich Beugungsspektren 1. Ordnung auftreten, eine lineare Abhängigkeit zwischen der Schallintensität und der Helligkeit eines nach dem Schlierenverfahren erzeugten Bildes des Ultraschallfeldes besteht [316, 317]. Die Messung der Helligkeit erfolgt entweder direkt mit einer Photozelle oder durch Ausphotometrieren einer Photographie des Schallfeldes. In letzterem Fall vergleicht man die Helligkeit des Schallfeldbildes mit den Helligkeitswerten eines im Gesichtsfeld angeordneten Graukeils, der zu diesem Zweck entweder direkt auf das Schallfeldbild (sofern die Absorption des Ultraschalls gering ist und das Ultraschallfeld genügend große Ausdehnung besitzt) oder neben die Aufnahme des Feldes gelegt wird. In ersterem Fall wählt man eine Schwärzungsstufe des Keils als Bezugswert und sucht auf dem Schallfeldbild die Stelle gleicher Schwärzung auf. Besitzt die Bezugsstufe des Graukeils eine Transparenz I und ist der in Richtung der Schallausbreitung gemessene Abstand zwischen den beiden Punkten gleicher Schwärzung gleich x, so gilt für den Absorptionskoeffizienten α des Ultraschalls die Beziehung

$$\alpha = \frac{1}{2x} \ln \frac{1}{I}. \tag{2.7}$$

Wird der Graukeil neben das Schallfeldbild gelegt, so hat man in letzterem zwei Punkte aufzusuchen, die in ihrer Schwärzung zwei beliebigen verschiedenen Schwärzungsstufen des Graukeils entsprechen. Den beiden Punkten des Schallfeldes werden somit zwei Transparenzwerte (Intensitäten) I_1 und I_2

zugeordnet, aus denen sich, wiederum mit dem in Richtung der Schallausbreitung gemessenen Abstand x zwischen den beiden Punkten, der Absorptionskoeffizient zu

$$\alpha = \frac{1}{2x} \ln \frac{I_1}{I_2} \tag{2.8}$$

ergibt. Bei homogenen Ultraschallfeldern lassen sich mit dieser Methode befriedigende Ergebnisse erzielen.

Die Entwicklung der Funktechnik führte auch auf dem Gebiet des Ultraschalls zur Entwicklung einer grundsätzlich neuen Methode der Ultraschall-Geschwindigkeits- und -Dämpfungsmessung, der Echoimpulsmethode. Erstmalig benutzte S. J. Sokolow Ultraschallimpulse, um die Ausbreitungsbedingungen des Ultraschalls in Metallen zu untersuchen [77]. Das Prinzip der Meßanordnung, das im wesentlichen dem bereits früher besprochenen Impulsgenerator entspricht, ist in Abb. 68 dargestellt und beruht auf folgendem:

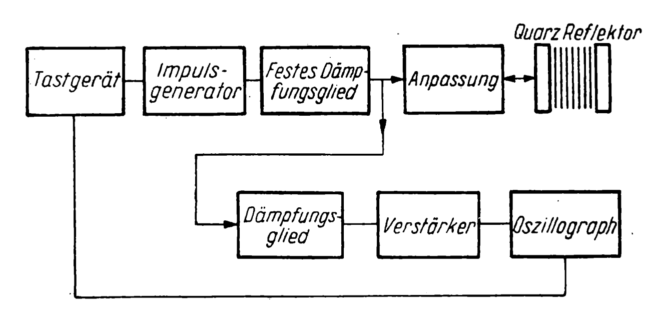


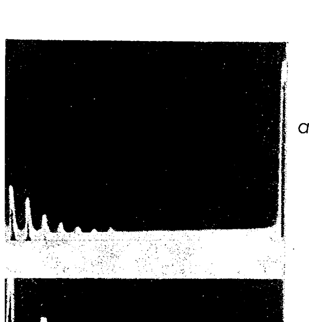
Abb. 68. Aufbau einer Anlage für Messungen nach der Echoimpulsmethode

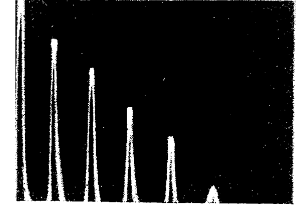
Der rechteckförmige Triggerimpuls wird einmal einer Impulsstufe zur Erregung des Schwingquarzes, zum anderen gleichzeitig den Meßplatten des Oszillographen zugeführt. Die Impulsstufe regt den Quarz zu Ultraschallimpulsen an, wobei jeder Impuls einige 10 Ultraschallschwingungen enthält. Auf den Meßplatten erscheint der Triggerimpuls als Nullimpuls (Startzeit des Ultraschallimpulses). Letzterer durchläuft das zu untersuchende Medium mit einer gewissen Geschwindigkeit a_1, erreicht den Reflektor und kehrt nach Reflexion an demselben zum Quarz zurück. Durch entsprechenden Abgleich des Generators wird erreicht, daß dieser zum Zeitpunkt des Eintreffens des reflektierten Impulses gesperrt ist, der Impuls also über ein regelbares Dämpfungsglied*) und entsprechenden Verstärker ebenfalls an die Meßplatten des Oszillographen gelangt. Sein Eintreffen wird dort durch einen zweiten Zacken angezeigt. Zur Bestimmung des Zeitraumes zwischen Impulsaussendung und Rückkehr des Echoimpulses ist ein Zeitmarkengeber vorgesehen, dessen negative 100-kHz-

*) Das Dämpfungsglied dient zur Herabsetzung der Spannung ohne Rückwirkung auf die Spannungsquelle (s. [312]).

ägezahnimpulse, den Meßplatten des Oszillographen zugeführt, auf dem euchtschirm als in regelmäßigen Abständen folgende Zacken erscheinen. Der bstand zwischen zwei solchen (aufeinander folgenden) Zeitmarken entspricht inem Zeitraum von 10 μs.

Die Dauer der vom Quarz ausgesandten Impulse beträgt 1 μs, ihre Folge- equenz 50 Hz, d. h., der beschriebene Vorgang spielt sich auf dem Schirm 0mal in der Sekunde ab. Durch entsprechende Wahl der Horizontalablenk- auer läßt sich erreichen, daß auf dem Bildschirm gleichzeitig mehrere, durch wiederholte Reflexion des Ultraschallimpulses entstehende Echoimpulse zu beobachten sind. Zwei Beispiele hierfür zeigt die einer Arbeit [17] von S. J. SOKOLOW entnommene Abb. 69.





bb. 69. Mehrfachreflexion von ltraschallimpulsen in Kristal- n (nach SOKOLOW), a: NaCl, b: KBr

In der beschriebenen Anordnung diente als Schallgeber eine runde X-Schnitt-Quarzscheibe von 0,18 mm Stärke mit einer Eigenfrequenz von 15 MHz. Die Abmessungen des aus Messing gefertigten Troges betrugen $200 \times 50 \times 120$ mm, als Verstellvorrichtung für den Reflektor diente eine Mikrometerschraube. Die Schallgeschwindigkeit wurde aus dem Tangens des Neigungswinkels einer Kurve bestimmt, die die Abhängigkeit der jeweiligen Laufzeitverlängerung von der Verlängerung des Impulsweges (doppelte Reflektorverschiebung) wiedergibt:

$$a_1 = \frac{\Delta l}{\Delta t}.$$

Mitunter kann es bequemer sein, den Reflektor so lange zu verschieben, bis der dem Echoimpuls ntsprechende Zacken eine bestimmte Zeitmarke Δt erreicht, und dann die orgenommene Wegänderung Δl abzulesen.

Zu bemerken ist, daß allgemein bei der Schallgeschwindigkeitsbestimmung ach Impulsmethoden eine andere physikalische Größe gefunden wird als bei Iessungen auf optischem Wege. Wir bestimmen hier tatsächlich die Fortflanzungsgeschwindigkeit eines Schallimpulses, d. h. das, was man als ruppengeschwindigkeit der Wellen bezeichnet, während beim optischen erfahren (und — der Idee nach — beim Interferometerverfahren) die Phasen- eschwindigkeit der Ultraschallwellen gefunden wird.

Die Gruppengeschwindigkeit unterscheidet sich von der Phasengeschwindig- eit um den Betrag $\lambda \frac{\partial a}{\partial \lambda}$, worin λ die Schallwellenlänge und $\frac{\partial a}{\partial \lambda}$ die Ableitung er Schallgeschwindigkeit nach der Wellenlänge ist. Beide Geschwindigkeiten

stimmen nur dann überein, wenn $\frac{\partial a}{\partial \lambda} = 0$ ist, d.h., wenn die Schallgeschwindigkeit unabhängig von der Wellenlänge ist oder, anders gesagt, keine Schalldispersion auftritt.

Im Falle einer Dispersion des Schalles weichen Phasen- und Gruppengeschwindigkeit voneinander ab, was beim Arbeiten mit Impulsmethoden zu berücksichtigen ist.

Auch die Schallabsorption in Flüssigkeiten kann mit der Impulsmethode bestimmt werden. Zur Veranschaulichung der Absorption genügt es, die Horizontalablenkdauer so zu wählen, daß gleichzeitig mehrere Impulse photographiert werden (Abb. 69); das Abklingen der Zacken auf dem Bildschirm entspricht dann der Intensitätsabnahme des Ultraschalls. Hierbei ist allerdings zu bedenken, daß die Höhe der Zacken zwar nach einer Exponentialfunktion abnimmt, deren Exponent jedoch nicht den eigentlichen Schallabsorptionskoeffizienten darstellt. Es kommt nämlich zu einer Verkleinerung der Impulse nicht nur durch die eigentliche Absorption im betreffenden Medium, sondern auch infolge anderer Umstände, als deren wesentlichster die unvollständige Reflexion des Schalles sowohl am Reflektor als auch am Quarz zu nennen ist. Da aber für beide die Reflexionskoeffizienten in der Regel unbekannt sind, läßt sich auf diese einfache Weise der Absorptionskoeffizient nicht bestimmen. Vielmehr muß man so vorgehen, daß man den Reflektor verschiebt und bei den verschiedenen Reflektorabständen die Stärke des Echoimpulses am Eingang des Verstärkers durch ein veränderlichs Dämpfungsglied jeweils auf gleiche Höhe des Zackens auf dem Leuchtschirm einstellt.

Nimmt man an, daß die Amplitude der am Quarz entstehenden Wechselspannung proportional der Amplitude des Schallwechseldruckes ist und diese Proportionalität durch die nachfolgende Verstärkung nicht beeinflußt wird, so läßt sich der Absorptionskoeffizient α aus der Gleichung

$$\alpha = \frac{\Delta A}{2\Delta l \cdot 20 \lg e} \tag{2.9}$$

bestimmen, worin Δl die Verschiebung des Reflektors und ΔA die entsprechende Amplitudenänderung in *db* bedeuten. Dabei wird allerdings stillschweigend vorausgesetzt, daß die Divergenz des Ultraschallstrahls vernachlässigbar klein ist. Es ist somit erforderlich, sich jeweils von der Erfüllung dieser Voraussetzung zu überzeugen, da man anderenfalls falsche α-Werte erhält. Eine weitere Abwandlung des Meßverfahrens besteht schließlich darin, daß man die Stärke des reflektierten Impulses durch Regeln der dem Quarz senderseitig zugeführten Wechselspannung (mit einem entsprechenden Dämpfungsglied) konstant hält, wobei allerdings darauf zu achten ist, daß sich mit stärker werdendem Ultraschallimpuls nicht die Absorptionsbedingungen in der untersuchten Flüssigkeit ändern.

Von größter Wichtigkeit für die Bestimmung von α nach der Impulsmethode ist die absolute Parallelität von Quarz- und Reflektorfläche.

Bei Erfüllung aller Voraussetzungen und richtiger Handhabung ist die Impulsmethode als genauestes Verfahren der Absorptionsmessung zu betrachten, mit dem Meßgenauigkeiten bis zu $\pm$ 1% erreicht werden können. Es läßt

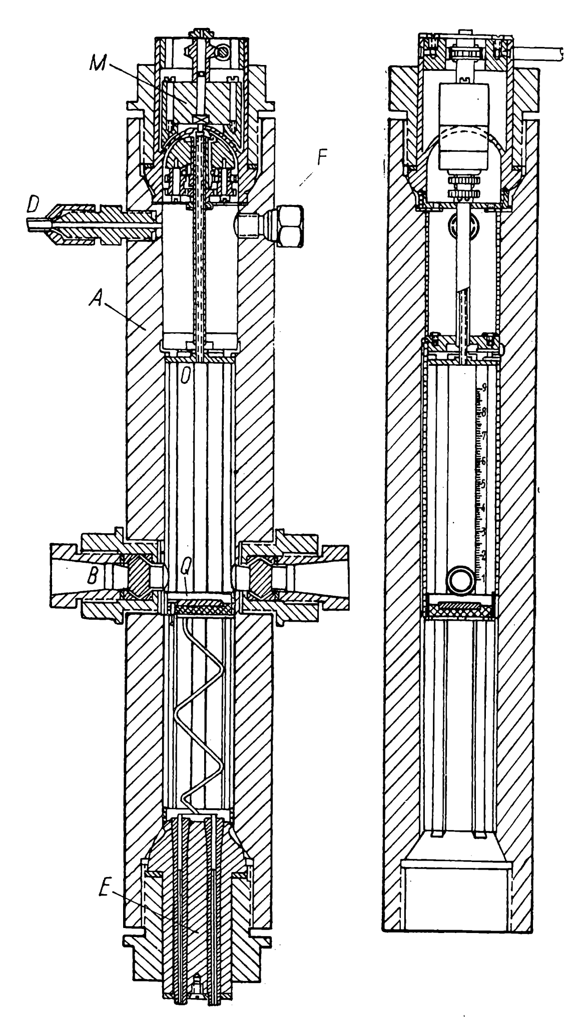


Abb. 70. Universal-Autoklav nach W. F. NOSDREW

sich mit gutem Erfolg nicht nur zur Messung der Ultraschallabsorption in Flüssigkeiten, sondern auch zu entsprechenden Messungen an festen Körpern und Gasen benutzen [1, 78, 79, 176].

Von W. F. NOSDREW [4] wurde unlängst ein Universal-Autoklav konstruiert, der für alle hier beschriebenen Verfahren geeignet ist. Abb. 70 zeigt den

Autoklaven im Schnitt. Es bedeuten dort: A Gehäuse, B Fenster, Q Schwingquarz, F Bohrung zum Einfüllen von Flüssigkeiten, D Anschlußstutzen für Manometer und Pumpe, O Reflektor (bzw. Absorber), E Stromzuführungen, M elektromagnetische Verstelleinrichtung für den Reflektor.

Zur Abstandsänderung zwischen Schallgeber und Stelle des Lichtdurchtritts wird der Schwingquarz verschoben (größtmögliche Höhenverstellung 6 cm). Dies gibt die Möglichkeit, eine mit der Entfernung vom Schallgeber stetig abfallende Intensitätskurve des Ultraschalls zu erzielen. Will man statt auf optischem Wege nach der Interferometer- oder Impulsmethode messen, so braucht nur der Absorber gegen einen Reflektor ausgewechselt und dieser vom Schallgeber getrennt zu werden.

Die elektromagnetische Verstellung gestattet, ohne Stopfbuchsen auszukommen, die sonst wesentliche Schwierigkeiten hervorrufen würden.

Gleichzeitige Messungen der Schallgeschwindigkeit nach verschiedenen Methoden sind insofern unzweifelhaft von Interesse, als es mitunter unklar sein kann, ob bei einer bestimmten Methode die Phasengeschwindigkeit oder aber die Gruppengeschwindigkeit gemessen wird. Dies zu wissen, ist jedoch von wesentlicher Bedeutung bei der physikalischen Interpretation der gewonnenen Ergebnisse.

Abschließend verbleibt noch einiges zu den Ultraschallmessungen in festen Körpern zu sagen.

Die Messung der Schallgeschwindigkeit in Festkörpern bringt experimentell größere Schwierigkeiten mit sich, als dies bei gleichen Messungen in Flüssigkeiten oder Gasen der Fall ist.

Man kann die Geschwindigkeitsmessung auf eine Bestimmung der Eigenfrequenz des bestimmte Form und Abmessungen besitzenden festen Körpers zurückführen. Gewöhnlich wählt man diesen in Form eines Stabes und erhält dann für die Frequenz der Eigen-Longitudinalschwingungen des freien Stabes die Beziehung

$$E = 4f^2L^2\varrho\left(1 + \frac{1}{2}\frac{\pi^2\sigma^2r^2}{L^2}\right), \qquad (2.10)$$

worin bedeuten: E den Elastizitätsmodul, L die Stablänge, r den Radius des Stabquerschnitts, ϱ die Dichte des Stabmaterials und σ den sogenannten Poissonschen oder Querkontraktionskoeffizienten.

Ist $L \gg r$, so kann der zweite Summand des Klammerausdrucks vernachlässigt werden, und wir erhalten:

$$E = 4f^2L^2\varrho$$

oder

$$f = \frac{1}{2L}\sqrt{\frac{E}{\varrho}}.$$

Da $\sqrt{\frac{E}{\varrho}}$ die Ausbreitungsgeschwindigkeit a_l der Longitudinalwelle in einem

dünnen Stab darstellt, ergibt sich $f = \frac{a_l}{2L}$. Weil aber $\frac{a_l}{f}$ die Wellenlänge ist, folgt weiterhin, daß die Wellenlänge der Eigenschwingungen des Stabes gleich der doppelten Stablänge $2\,L$ ist.

Bei der experimentellen Bestimmung der Eigenfrequenz eines Stabes geht man so vor, daß man den Stab mit Hilfe irgendeines frequenzveränderlichen Schwingungserzeugers in erzwungene elastische Schwingungen versetzt. Die Frequenz des Schwingungserzeugers wird dann stetig verändert, bis Resonanz zwischen den erzwungenen und den Eigenschwingungen des Stabes eintritt. Im Resonanzfall hat die Schwingungsamplitude des Stabes ihren Maximalwert; ein am freien Ende desselben angebrachter piezoelektrischer Schwingungsempfänger läßt daher die Resonanzeinstellung mit guter Genauigkeit am Maximum der von ihm abgegebenen Wechselspannungsamplitude erkennen. Sind auf diese Weise zwei benachbarte Maxima bei den Frequenzen f_n und f_{n+1} gefunden worden, so ergibt sich die Schallgeschwindigkeit a zu

$$a = 2L\,(f_{n+1} - f_n)\,, \tag{2.11}$$

worin L wiederum die Stablänge bedeutet.

So einfach das beschriebene Verfahren seiner Idee nach ist, trifft seine Realisierung doch auf Schwierigkeiten, da im Stab — hauptsächlich infolge Reflexion an der Oberfläche — Wellen verschiedenen Typus entstehen, die in ihrer Gesamtheit ein kompliziertes System stehender Wellen bilden können. Das führt dazu, daß außer den erwünschten Hauptmaxima der Schwingungsamplitude noch Nebenmaxima auftreten und hierdurch die Auswertung der Beobachtungen erschwert wird. Insbesondere sind komplizierte Verhältnisse zu erwarten, wenn der Stabdurchmesser größenordnungsmäßig vergleichbar wird mit der Wellenlänge des Ultraschalls [302]. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Longitudinalwelle wird in diesem Fall abhängig von den Abmessungen des Probekörpers.

Das beschriebene Verfahren ist nicht anwendbar, wenn die elastischen Wellen im Stab sehr stark absorbiert werden. Auch kann es mitunter schwierig sein, aus dem zu untersuchenden Stoff einen Stab mit den erforderlichen Abmessungen herzustellen. Neben dem beschriebenen Verfahren hat daher noch eine andere Methode weite Verbreitung gefunden, die mit einem zusammengesetzten Stab arbeitet [318]. Bei der Schallgeschwindigkeitsmessung nach dieser Methode [80] wird der Probekörper an einen entsprechend geschnittenen und mit Elektroden versehenen Quarzzylinder angeklebt. Der so erhaltene zusammengesetzte Schwingstab wird in eine elektrische Schaltung nach Abb. 71 eingefügt. Es ist dort *1* der Quarzstab, zu dessen Anregung der amplitudenkonstante, durchstimmbare HF-Generator *2* dient. Zur Bestimmung des durch den Quarz fließenden Stromes wird mit einem Röhrenvoltmeter *3* der Spannungsabfall am Ohmschen Widerstand *10* gemessen, der in Reihe mit dem Quarz geschaltet ist.

Der durch den Quarz fließende Strom ist ein Maß für die Amplitude der von ihm ausgeführten mechanischen Schwingungen. Die Frequenz der Schwingungen wird äußerst genau nach dem Schwebungsprinzip gemessen. Als zweiter Schwingungserzeuger hierfür dient der quarzstabilisierte Generator *4*, der in Reihe mit den zwei Multivibratoren *5* und *6* geschaltet ist. Ein Lautsprecher *8* mit vorgeschaltetem Verstärker *7* dient zur akustischen Anzeige der Schwebungen. Mit einer derartigen Anordnung läßt sich die Änderung der Stromstärke und damit der Schwingungsamplitude des Stabes beim Durchstimmen des Senders verfolgen und die mechanische Eigenfrequenz des kombinierten Stabes ermitteln. Ist die Eigenfrequenz des (für sich betrachteten) Quarzes bekannt, so können ohne weiteres die Eigenfrequenz des Probekörpers *9* und sein Elastizitätsmodul bestimmt werden.

Abb. 71. Anordnung zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit und -absorption in festen Körpern nach der Methode des zusammengesetzten Schwingstabes

Tatsächlich ergibt sich die Resonanzfrequenz f des zu untersuchenden Probekörpers aus der Gleichung [81]

$$m \frac{\operatorname{tg} \frac{\pi f_0}{f}}{\frac{\pi f_0}{f}} + m_Q \frac{\operatorname{tg} \frac{\pi f_0}{f_Q}}{\frac{\pi f_0}{f_Q}} = 0, \qquad (2.12)$$

worin f_0 die beobachtete Eigenfrequenz des kombinierten Stabes, m die Masse des Probekörpers und der Index Q die Zuordnung des jeweiligen Symbols zum getrennt betrachteten Quarzstab bedeuten.

Für Messungen bei hohen Temperaturen benutzt man einen aus drei Teilen zusammengesetzten Stab. Dieser besteht aus einem piezoelektrischen Teil, einem Zwischenstück aus geschmolzenem Quarz und dem eigentlichen Probekörper. Das als Übertragungsglied zwischen Schwingquarz und Probekörper dienende Zwischenstück ist erforderlich, da bei einer Temperatur von 570° C der normale α-Quarz in eine andere Modifikation, den β-Quarz, übergeht, der keine piezoelektrischen Erscheinungen mehr aufweist. Zur Berechnung der Eigenfrequenz beim dreigliedrigen Stab lassen sich ähnliche Formeln wie Gl. (2.12) aufstellen.

Das beschriebene Verfahren existiert in einer größeren Anzahl von Abarten. Bei der Wahl der geeigneten Methode empfiehlt sich daher ein eingehendes Studium der bestehenden Veröffentlichungen, da diese viele recht sinnvolle Einzelheiten enthalten [81].

Mitunter kann es zweckmäßig sein, den Stab zu Torsionsschwingungen anzuregen. Die elastischen Eigenschaften des Stabes sind dann durch den Schub-

oder Scherungsmodul μ bestimmt, für dessen Zusammenhang mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Transversal- oder Schubwellen die Beziehung

$$a_{tr} = \sqrt{\frac{\mu}{\varrho}} \tag{2.13}$$

mit der Dichte ϱ des jeweiligen Stoffes gilt.

Zur Erzeugung von Torsionsschwingungen kann ein zylindrischer Quarzstab benutzt werden, auf den, wie in Abb. 72a gezeigt, 4 Elektroden auf dem Wege der Kathodenzerstäubung aufgetragen sind. Die Anschaltung an den Generator erfolgt in der ebenfalls dort gezeigten Weise. Die Pfeile „E" und „O" geben die Orientierung des Quarzstabes zur elektrischen und optischen Achse des Kristalls an.

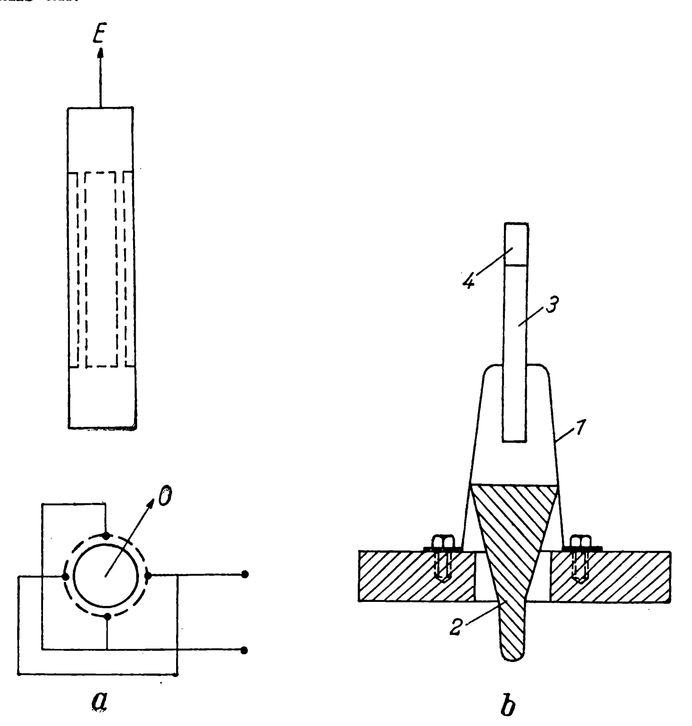


Abb. 72. Anordnung zur Untersuchung von Torsionsschwingungen

Kornfeld [82] befestigt den Quarzzylinder in einer elastischen Halterung (Abb. 72b), die aus 4 dünnen Bronzezungen *1* besteht. Durch Verschieben des Glaskegels *2* läßt sich der von den Zungen auf den Quarzstab *3* ausgeübte Druck regeln. Am Quarzstab ist der zu untersuchende Probekörper *4* befestigt. Beim Arbeiten mit dieser Anordnung ist darauf zu achten, daß die Einspannebene des Quarzstabes in einem Schwingungsknoten des Stabes liegt. Die

richtige Einspannung läßt sich daran erkennen, daß das Dämpfungsdekrement des Stabes dann auf einen Minimalwert zurückgeht. Eine Verschiebung der Einspannebene aus dem Knotenpunkt um einen Betrag von etwa 1—2% der Stablänge verursacht praktisch noch keine Änderung der Eigenfrequenz und wirkt sich auch auf das Dämpfungsdekrement nur in geringem Maße aus. Kleine Abweichungen vom Knotenpunkt, wie sie bei Temperaturänderungen des Stabes auftreten können, dürfen daher vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in festen Körpern läßt sich die oben beschriebene Impulsmethode anwenden [17, 232]. Den grundsätzlichen Aufbau einer hierzu geeigneten Anordnung zeigt Abb. 73.

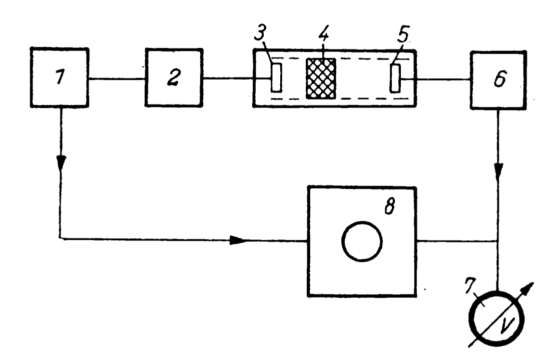


Abb. 73. Anordnung zur Messung der Ultraschall-Geschwindigkeit in festen Körpern nach der Impulsmethode

Ein im Impulsbetrieb arbeitender HF-Generator *1* erregt über einen Verstärker *2* den in einem flüssigkeitsgefüllten Meßtrog befindlichen piezoelektrischen Schallgeber *3*. Dieser verwandelt die ihm zugeführten elektrischen Schwingungen in elastische Schwingungen entsprechender Frequenz. Letztere durchlaufen die Flüssigkeit und werden von einem piezoelektrischen Empfänger *5* in elektrische Schwingungen zurückverwandelt. Nach Verstärkung durch den Verstärker *6* erfolgt empfangsseitig die Anzeige und Messung der Impulse mit einem Kathodenstrahloszillographen *8* bzw. Röhrenvoltmeter *7*.

Der Oszillograph zeichnet außerdem den Nullimpuls, den Zeitpunkt der Impulsaussendung durch den Schallgeber *3*, auf. Aus dem bekannten Abstand Geber — Empfänger und der zwischen Impulsgabe und -empfang verstrichenen Zeit läßt sich die Geschwindigkeit des Schalles in der Flüssigkeit bestimmen. Wird nun in die Flüssigkeit der zu untersuchende Festkörper *4* so eingebracht, daß ihn die elastischen Wellen durchlaufen müssen, so kann aus der abermals gemessenen Zeit zwischen Aussendung und Empfang des Impulses und den Abmessungen des Körpers die Schallgeschwindigkeit im festen Körper berechnet werden. Durch Messung der Stärke des empfangenen Impulses in einem Röhrenvoltmeter *7* läßt sich ferner die Schallabsorption im Probekörper bestimmen.

Man kann auch so vorgehen [17], daß man den Sendequarz unmittelbar an den zu untersuchenden Festkörper anpreßt und auf dem Oszillographen die von der gegenüberliegenden Fläche reflektierten Impulse beobachtet. Aus dem hierbei entstehenden Schirmbild lassen sich ebenfalls Schallgeschwindigkeit und -absorption im Probekörper bestimmen.

Schließlich läßt sich in durchsichtigen isotropen Festkörpern die Schallgeschwindigkeit auch durch Beobachtung der Lichtbeugung an einem Ultraschallgitter [244] sowie mit anderen optischen Methoden ermitteln, wobei allerdings die Anzahl der festen Stoffe, auf die diese Methoden anwendbar sind, recht beschränkt ist.

Als besondere Verfahrensgruppe sind die Methoden zu erwähnen, mit denen Schallgeschwindigkeit und -dämpfung in verschiedenen Kautschuksorten und anderen hochmolekularen Stoffen gemessen werden. In Anbetracht des großen Interesses, das derartige Verfahren besitzen, seien im folgenden die verbreitetsten von ihnen beschrieben.

Für Messungen mit relativ hochfrequentem Hörschall und niederfrequentem Ultraschall kommt ein schematisch in Abb. 74 dargestelltes Verfahren zur Anwendung. Danach wird der stabförmige Probekörper *1* an einem Ende starr eingespannt und am anderen Ende mit einem piezoelektrischen, magnetostriktiven oder elektromagnetischen Geber longitudinaler Schwingungen *2* verbunden [83, 84]. Am Probekörper entlang läßt sich ein piezoelektrischer Empfänger *5* bewegen, der die ihn erreichenden elastischen Schwingungen in elektrische zurückverwandelt.

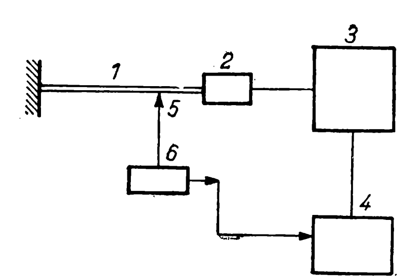


Abb. 74. Anordnung zur Messung der Schallausbreitungsgeschwindigkeit in Kautschuk

Dem Oszillographen *4* werden die zur Erregung des Schallgebers vom Generator *3* erzeugten Schwingungen und gleichzeitig die im Verstärker *6* verstärkten elektrischen Schwingungen des Empfängers *5* zugeführt. Zwischen beiden Schwingungen besteht ein Phasenunterschied, der vom Abstand zwischen Geber und Empfänger sowie von der Schallgeschwindigkeit im untersuchten Probekörper abhängig ist. Bewegt man den Empfänger am Probekörper entlang, so läßt sich leicht die Wellenlänge des Ultraschalls im Probekörper und — mit der bekannten Frequenz des Generators — die Schallgeschwindigkeit im Körper bestimmen.

Für Messungen bei mittleren Frequenzen läßt sich eine Anordnung nach Abb. 75 verwenden. Sie enthält einen elektromechanischen Vibrator *3*, der von einem Generator *1, 2* stetig veränderlicher Frequenz gespeist wird. Am Vibrator wird der Probekörper — meist in Gestalt eines Stäbchens von einigen Millimetern Länge — befestigt. Bei eingeschaltetem Vibrator führt das Stäbchen erzwungene (Biege)schwingungen aus. Ein Mikroskop *4* dient zur Beob-

achtung der Schwingungsamplitude des Stäbchens. Der Meßvorgang besteht darin, daß die Generatorfrequenz solange verändert wird, bis Resonanz zwischen aufgedrückten Schwingungen und Eigenschwingungen des Probestäbchens eintritt, was am Maximum der Schwingamplitude zu erkennen ist.

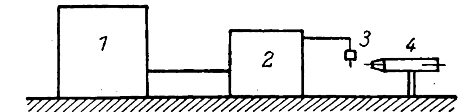


Abb. 75. Anordnung zur Messung der elastischen Eigenschaften von Kautschuk bei mittleren Frequenzen

Aus der so ermittelten Eigenfrequenz des Probekörpers lassen sich der Elastizitätsmodul des untersuchten Stoffes und die Schallgeschwindigkeit bestimmen [85]. So beträgt z. B. für einen schwingenden Stab mit einem freien Ende die Resonanz-Kreisfrequenz

$$\omega = \frac{M^2 k \left(\frac{E}{\varrho}\right)^{\frac{1}{2}}}{l^2}, \tag{2.14}$$

mit dem Elastizitätsmodul E in dyn/cm^2, der Dichte ϱ in g/cm^3, einer Konstanten M (für die Grundfrequenz ω_0 beträgt $M = 1{,}8751$), einem vom Querschnitt abhängigen Koeffizienten k (für kreisförmigen Querschnitt ist $k = \frac{r}{2}$ mit dem Radius r; für rechteckigen Querschnitt gilt $k = \frac{d}{12^{\frac{1}{2}}}$ mit der Materialstärke d in der Schwingungsebene) und der Stablänge l in cm.

Bei niedrigen Frequenzen läßt sich die Schallgeschwindigkeit auf folgende Weise bestimmen [85]. Das Licht einer punktförmigen Lichtquelle *1* (Abb. 76)

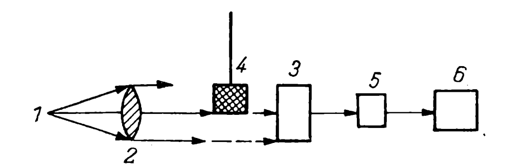


Abb. 76. Anordnung zur Messung der elastischen Eigenschaften von Kautschuk bei niedrigen Frequenzen

wird durch die Linse *2* parallel gerichtet und trifft auf eine Photozelle *3*. Deren Zellenstrom wird nach Verstärkung im Verstärker *5* durch einen Oszillographen *6* mit Vorrichtung zur photographischen Aufzeichnung von schnellveränderlichen Vorgängen registriert. Im Strahlengang befindet sich, teilweise die Photozelle verdeckend, ein Gewicht *4*, das an einem dünnen Bändchen aus dem zu untersuchenden Stoff befestigt ist. Spannt man das Bändchen

durch leichten Zug und läßt es dann mit dem Gewicht frei ausschwingen, so schwankt entsprechend auch der auf die Photozelle auftreffende Lichtstrom und hiermit der vom Oszillograph registrierte Photozellenstrom. Aus dem Oszillogramm dieser gedämpften Schwingungen und der bekannten Ablenkgeschwindigkeit des Oszillographen läßt sich die Frequenz der Bändchenschwingungen und hiermit der Elastizitätsmodul und die Schallgeschwindigkeit für das Bändchen berechnen.

Es existieren mehrere, in ihren Details voneinander abweichende Varianten der beschriebenen Methoden.

Zur Messung der Schallabsorption in festen Körpern, insbesondere solcher hochmolekularer Struktur, kann der schon erwähnte zusammengesetzte Schwingstab benutzt werden [81]. Bei Frequenzen, die größer oder kleiner als die Resonanzfrequenz sind, nimmt die Amplitude der Stabschwingungen gegenüber der Amplitude im Resonanzfall ab.

Der gewöhnlich als Bandbreite bezeichnete Frequenzabstand zweier zu beiden Seiten der Resonanzfrequenz liegender Punkte der Resonanzkurve, bei denen die Schwingungsamplitude um einen bestimmten Faktor abgenommen hat, hängt von den Energieverlusten im Schwingstab ab. Diese Bandbreite gestattet daher, die für die Absorption der Schwingungsenergie im Stab charakteristischen Größen zu berechnen. Schließlich lassen sich auch Gleichungen nach Art der Formel (2.12) aufstellen, mit denen aus Versuchen mit dem zusammengesetzten Schwingstab der Schallabsorptionskoeffizient für den jeweiligen Stoff berechnet werden kann. Die hierbei erzielbare Genauigkeit für das Dämpfungsdekrement beträgt etwa $\pm 1\%$.

Abschließend sei zu dem hier dargestellten Überblick über verschiedene Methoden der Ultraschall-Geschwindigkeits- und Absorptionsmessung noch bemerkt, daß er durchaus nicht alle hierfür vorgeschlagenen Verfahren umfaßt. Der interessierte Leser findet weitere Angaben in verschiedenen zusammenfassenden Arbeiten [1, 51, 81, 86, 294].

III. Die Anwendung des Ultraschalls zur Untersuchung gasförmiger Stoffe

Bei der Anwendung des Ultraschalls für physikalisch-chemische Forschungszwecke ist die Untersuchung der Schalldispersion von wesentlicher Bedeutung.

Als Ursache der Dispersion des Ultraschalls kommen verschiedene Faktoren in Frage, von denen die wichtigsten innere Reibung, Relaxationserscheinungen und selektive Resonanz (selektive, durch Resonanzerscheinungen bedingte Absorption) sind. Größte Bedeutung wird im allgemeinen — vielleicht auch zu Unrecht — der Interpretation der Dispersionserscheinungen im Sinne der sogenannten Relaxationstheorie [87, 88] beigemessen. Da die Ultraschalldispersion in Gasen in einer Reihe von Fällen tatsächlich durch Relaxationserscheinungen verursacht wird, soll hier auch zunächst die Relaxationstheorie behandelt werden. Es wäre jedoch falsch, die Dispersionserscheinungen in jedem Fall vom Standpunkt dieser Theorie zu deuten.

Die innere Gesamtenergie eines mehratomigen Gases setzt sich aus verschiedenen Energieformen zusammen, in denen eine Speicherung der Energie durch die Gasmoleküle möglich ist. Dies bedeutet, daß zu jedem beliebigen Zeitpunkt ein Teil der Gesamtenergie als Energie der fortschreitenden Molekülbewegung oder Translationsenergie, ein weiterer Teil als Rotationsenergie und schließlich ein dritter Anteil in Form von Schwingungsenergie existiert. Die Verteilung der Energie auf die genannten Energieformen ist ausschließlich von der Temperatur abhängig und bleibt bei konstanter Temperatur ebenfalls unverändert.

Wird den Gasmolekülen zusätzlich Translationsenergie zugeführt, so verwandelt sich im Laufe einer gewissen Zeit ein Teil dieser Energie in Schwingungs- und Rotationsenergie. Die Energieumwandlung hält solange an, bis wieder ein Zustand der Energiegleichverteilung erreicht ist. Dieser Gleichgewichtszustand hat dynamischen Charakter, so daß also während eines Zeitabschnittes Δt eine gewisse Menge translatorischer Energie in andere Energieformen übergeht und dieser Übergang durch eine äquivalente Umwandlung in der entgegengesetzten Richtung kompensiert wird.

Mit den Bezeichnungen E_T für die Translationsenergie, E_R für die Rotationsenergie und E_S für die Schwingungsenergie läßt sich ansetzen:

$$E = E_T + E_R + E_S, \tag{3.1}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} E = \frac{\partial}{\partial T} E_T + \frac{\partial}{\partial T} E_R + \frac{\partial}{\partial T} E_S,$$

$$c_v = c_T + c_R + c_S, \tag{3.2}$$

wobei c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen und c_T, c_R, c_S die den einzelnen Energiearten zukommenden Anteile der spezifischen Wärme bedeuten. Gewöhnlich teilt man noch die innere Energie und die spezifische Wärme bei konstantem Volumen in zwei Anteile auf, und zwar unterscheidet man die von den äußeren Freiheitsgraden abhängigen Anteile E_a und c_a (gewöhnlich sind dies E_T und c_T) sowie die von den inneren Freiheitsgraden abhängigen Anteile E_i und c_i (normalerweise $(E_R + E_S)$ und $(c_R + c_S)$); es ist somit

$$E = E_i + E_a, \tag{3.3}$$

$$c_v = c_i + c_a. \tag{3.4}$$

Für die Relaxationstheorie ist nun von grundlegender Bedeutung, daß zur Einstellung des Energiegleichgewichts zwischen äußeren und inneren Freiheitsgraden eine endliche Zeit erforderlich ist. In bezug auf den dauernden Wechsel von Kompression und Dilatation in einer Schallwelle bedeutet dies, daß dort mit zunehmender Frequenz früher oder später einmal ein Frequenzgebiet erreicht werden muß, in dem der Ausgleichvorgang nicht mehr den Druckänderungen folgen kann. Es kommt zu einer Phasenverschiebung zwischen Druck und innerer Energie, das Energiegleichgewicht wird gestört. Schließlich wird eine Frequenz erreicht, bei der die gesamte Schallenergie als kinetische Translationsenergie der in der Schallwelle schwingenden Moleküle bestehen bleibt. Dies ist gleichbedeutend mit einer Minderung der spezifischen Wärme des Gases c_v bis zum Grenzwert c_a. Andererseits besitzt die spezifische Wärme des Gases bei genügend tiefer Frequenz einen zweiten Grenzwert $c_a + c_i$. Im Bereich zwischen diesen beiden Grenzfrequenzen ist die spezifische Wärme frequenzabhängig. Da aber die Schallgeschwindigkeit von der spezifischen Wärme abhängt, stellt dieser Frequenzbereich somit auch das Gebiet dar, in dem eine Dispersion des Schalles zu beobachten ist.

Wir wollen nun versuchen, die vorstehenden qualitativen Überlegungen quantitativ zu betrachten, wobei unter bewußtem Verzicht auf eine streng mathematische Darstellung vor allem die physikalische Bedeutung der durch verschiedene mathematische Operationen erhaltenen Resultate klargestellt werden soll. Als Ausgangspunkt hierfür möge, wie üblich, die LAPLACEsche Gleichung für die Schallgeschwindigkeit dienen:

$$a^2 = \frac{p}{\varrho} \gamma, \tag{3.5}$$

mit dem Druck p, der Dichte ϱ und dem Verhältnis der spezifischen Wärmen $c_p/c_v = \gamma$. Mit der Beziehung $c_p = c_v + R$*) ergibt sich

$$a^2 = \frac{p}{\varrho} \left(1 + \frac{R}{c_v}\right). \tag{3.6}$$

Unter Berücksichtigung der eingangs angestellten Überlegungen ist zu erwarten, daß dieser Ausdruck bei $c_v = c_a + c_i$ für Schallwellen niedriger Frequenz, die

*) R = allgemeine Gaskonstante. (Anm. des Übersetzers.)

im Grenzfall gegen Null geht, Gültigkeit besitzt. Bei sehr hohen Frequenzen dagegen wird die Schallgeschwindigkeit zum zweiten Grenzwert, nämlich gegen

$$a^2 = \frac{p}{\varrho}\left(1 + \frac{R}{c_a}\right) \tag{3.7}$$

streben. Uns interessiert jetzt das Dispersionsgebiet, in dem sich die Schallgeschwindigkeit von einem Grenzwert bis zum anderen verändert. Die Anzahl der angeregten, d. h. innere Freiheitsgrade besitzenden Moleküle des Gases im Gleichgewichtszustand sei mit n_0^*, ihre Anzahl in einem beliebigen Zeitpunkt dagegen mit n^* bezeichnet. Der auf den Gleichgewichtszustand bezogene Überschuß an angeregten Molekülen beträgt somit für die jeweilige Temperatur $(n^* - n_0^*)$. Es kann angenommen werden, daß der Übergang aus dem angeregten in den Normalzustand oder, was das gleiche ist, die Verminderung der Anzahl angeregter Moleküle nach dem Gesetz der monomolekularen Reaktionen verläuft, d. h.

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = -k\,(n^* - n_0^*). \tag{3.8}$$

Die Ähnlichkeit mit der Kinetik der gewöhnlichen chemischen Reaktionen läßt den Schluß zu, daß der Faktor k einen bestimmten physikalischen Sinn hat — sein reziproker Wert $\beta = \frac{1}{k}$ stellt die mittlere Lebensdauer des angeregten Moleküls dar und wird als Relaxationszeit bezeichnet.

Nimmt man an, daß nur ein einziger angeregter Zustand vorliegt, so ergibt sich mit der Anregungsenergie ε_i

$$\frac{\partial n^* \varepsilon_i}{\partial t} = k\,(n^* \varepsilon_i - n_0^* \varepsilon_i) = \frac{1}{\beta}\,(n^* \varepsilon_i - n_0^* \varepsilon_i)$$

oder

$$\frac{\partial E_i}{\partial t} = \frac{1}{\beta}\,(E_i - E_{i0}), \tag{3.9}$$

worin E_{i0} den Gesamtenergiewert der inneren Freiheitsgrade der Moleküle für den Gleichgewichtszustand bedeutet.

In einem von Schallwellen durchsetzten Gas wechseln sich adiabatische Kompression und Dilatation periodisch ab, womit sich gleichzeitig Dichte und Temperatur periodisch ändern.

Da nun die Energie der Schwingungsfreiheitsgrade temperaturabhängig ist, stellt E_{i0} in diesem Fall eine periodische Zeitfunktion der Form

$$E_{i0} = \bar{E}_{i0} + E'_{i0}\, e^{i\omega t} \tag{3.10}$$

dar, worin $\bar{E}_{i0}$ den Energiemittelwert ohne periodischen Prozeß und $E'_{i0}\, e^{i\omega t}$ den periodisch veränderlichen Energieanteil der inneren Freiheitsgrade bedeuten.

In analoger Weise läßt sich auch für einen beliebigen Zeitpunkt der jeweilige wahre Wert der inneren Energie durch die Beziehung

$$E_i = \bar{E}_{i0} + E_i' e^{i\omega t} \tag{3.11}$$

zum Ausdruck bringen. Aus den Gl. (3.9), (3.10) und (3.11) ergibt sich

$$E_i' = \frac{E_{i0}'}{1 + i\beta\omega}, \tag{3.12}$$

und somit

$$\frac{\partial E_i'}{\partial T} = \frac{\frac{\partial E_{i0}'}{\partial T}}{1 + i\beta\omega},$$

oder, wenn man für die durch die inneren Freiheitsgrade der Gasmoleküle bedingte spezifische Wärme die Bezeichnung c_i' einführt,

$$c_i' = \frac{c_i}{1 + i\,\omega\beta}. \tag{3.13}$$

Bezeichnet man entsprechend die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen mit c_v', so läßt sich (unter Berücksichtigung von Gl. (3.4)) schreiben

$$c_v' = c_a + \frac{c_i}{1 + i\,\omega\beta}, \tag{3.14}$$

womit sich für die Schallgeschwindigkeit statt Gl. (3.6) der Ausdruck

$$a^2 = \frac{p}{\varrho}\left(1 + \frac{R}{c_a + \frac{c_i}{1 + i\,\omega\beta}}\right) \tag{3.15}$$

ergibt.

Nach Abtrennen des imaginären Anteils dieses Ausdruckes findet man somit, daß sich das Quadrat der Schallgeschwindigkeit nach der Formel

$$a^2 = \frac{p}{\varrho}\left(1 + R\,\frac{c_v + \omega^2\beta^2 c_a}{c_v^2 + \omega^2\beta^2 c_a^2}\right) \tag{3.16}$$

berechnen läßt. Wie zu erwarten war, nimmt Gl. (3.16) für $\omega \to 0$ die Form der Gl. (3.6) an, während sie für $\omega \to \infty$ in Gl. (3.7) übergeht.

Die Abb. 77 stellt den Verlauf des Quadrates der Schallgeschwindigkeit in CO_2 in Abhängigkeit von $\lg \nu$ dar, wobei $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$ die Frequenz in Hz ist. Für den Wendepunkt der Kurve gilt

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi\beta}\,\frac{c_v}{c_a}. \tag{3.17}$$

Die Neigung der Kurve im Wendepunkt ist gegeben durch

$$\frac{da^2}{d\,lg\,\nu} = \frac{1}{2}\,\Delta\,a^2 \tag{3.18}$$

mit

$$\Delta a^2 = a_\infty^2 - a_0^2 = \frac{p}{\varrho}\,\frac{Rc_i}{c_a\,c_i}.$$

Zu den gewonnenen Beziehungen ist zu sagen, daß sie ihre Einfachheit den von uns gemachten vereinfachenden Annahmen zu verdanken haben. So wurde einmal angenommen, daß die Anzahl der angeregten Moleküle sehr klein gegenüber der Anzahl der nicht angeregten sei. Gerade diese Voraussetzung liegt der Gl. (3.8) zugrunde. Eine weitere zu erörternde Annahme ist die, daß bei einer gegebenen Temperatur nur ein einziger realer Schwingungszustand existieren soll. Haben die höheren Schwingungszustände Dispersionsgebiete, die weitab von den durch Ausfall des niedrigsten Schwingungszustandes bedingten liegen, so hat ihre Existenz keinen Einfluß auf die Form der in Abb. 77 dargestellten Dispersionskurve. Schließt sich dagegen das durch Ausfall höherer Schwingungszustände verursachte Dispersionsgebiet unmittelbar an das erste Dispersionsgebiet an, so kann man durch einander recht ähnliche Überlegungen [89—91] zu entsprechenden hierfür gültigen Gleichungen kommen. Diese finden jedoch praktisch keine Anwendung, da sie sehr umfangreich sind und eine Reihe schwer zu bestimmender Konstanten enthalten.

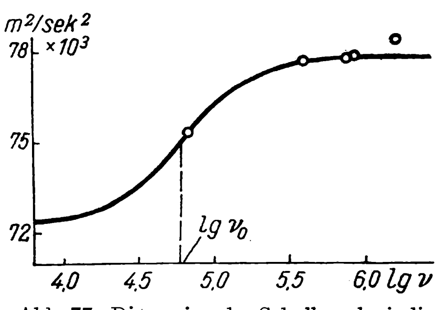


Abb. 77. Dispersion der Schallgeschwindigkeit in CO_2

Eine weitere Präzisierung ergibt sich, wenn man den Betrachtungen über die Schallgeschwindigkeit nicht die Zustandsgleichung der idealen Gase zugrunde legt, sondern von der VAN DER WAALSschen Gasgleichung ausgeht.

Die Anwendung der Adiabatengleichung auf ein reales (VAN DER WAALSsches) Gas ergibt statt Gl. (3.5) den Ausdruck

$$a^2 = \gamma\,\frac{pv^2 + a_{\text{vdW}}}{v - b} - \frac{2a_{\text{vdW}}}{v}, \tag{3.19}$$

in welchem a_{vdW} und b die Konstanten der VAN DER WAALSschen Gasgleichung sind. Unter Benutzung der vorstehend gewonnenen Schlußfolgerungen der Relaxationstheorie ergibt sich [92]:

$$a^2\mu = \frac{RT + p\left(b - \frac{2a_{\text{vdW}}}{RT}\right)}{M - \varrho b} + R\,\frac{c_v + \omega^2\beta^2 c_a}{c_v^2 + \omega^2\beta^2 c_a^2}\,\frac{RT}{M - 2\varrho b}. \tag{3.20}$$

Der Koeffizient μ ist hier zur Berücksichtigung eines eventuellen Einflusses der Schallabsorption eingeführt worden, da Gl. (3.16) die Absorption nicht berücksichtigt. Nimmt man an, daß, ohne einen großen Fehler zu verursachen, $M - 2\varrho b \approx M - \varrho b$ gesetzt werden kann, so ergibt sich als Näherungslösung

$$a^2\mu = \left(1 + R\frac{c_v + \omega^2\beta^2 c_a}{c_v^2 + \omega^2\beta^2 c_a^2}\right)\frac{p}{\varrho} + \frac{p\left(b - \frac{2a_{\mathrm{vdW}}}{RT}\right)}{M - \varrho b}$$

oder

$$a_{\mathrm{real}}^2 \cong a_{\mathrm{ideal}}^2 + \frac{p\left(b - \frac{2a_{\mathrm{vdW}}}{RT}\right)}{M - \varrho b}\,; \tag{3.21}$$

hierin sind a_{real} die unter Zugrundelegung der VAN DER WAALSschen Gasgleichung und mit Berücksichtigung der Relaxationserscheinungen in Gasen sich ergebende Schallgeschwindigkeit, a_{vdW} die VAN DER WAALSsche Konstante und a_{ideal} die nach Gl. (3.16) berechnete Schallgeschwindigkeit.

Außerordentliches Interesse zeigen die in jüngster Zeit veröffentlichten Arbeiten von A. S. PREDWODITELEW, die auf grundsätzlich neuen Anschauungen beruhen [93]. Indem PREDWODITELEW von den üblichen Anschauungen der Relaxationstheorie abweicht, eröffnet er dem Physiko-Chemiker neue Anwendungsmöglichkeiten der Ultraschallmessungen für die Untersuchung gasförmiger Systeme. Das schallführende Medium wird von ihm als System betrachtet, in dem sowohl elastische als auch unelastische Stöße möglich sind. Die unelastischen Stöße führen einerseits zu einer Änderung der Anzahl der Bewegungen und der kinetischen Energie, andererseits verändert sich bei ihnen die Anzahl der das betreffende System bildenden Elemente. Bei fehlenden chemischen Wechselwirkungen wird die Änderung der Elementenanzahl durch die Bildung von Molekülverbänden verursacht, die zwar nur kurze, aber immerhin endlich lange Zeit bestehen.

Unter Anwendung älterer Verfahren kommt PREDWODITELEW zu einer äußerst allgemeinen Gleichung für die Schallausbreitungsgeschwindigkeit. Die Beziehung (3.16) stellt einen speziellen Fall dieser Gleichung dar. In Erweiterung der allgemeinen Wellenausbreitungstheorie schuf PREDWODITELEW eine Methode, die es gestattet, die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schallwellen für verschiedene Ausbreitungsbedingungen der Wellen und verschiedene Zustandsgleichungen des schallführenden Mediums zu bestimmen. Gilt z. B. die Zustandsgleichung

$$\left\{p + \frac{AT^n - B}{(V + c)^2}\right\}(V - b) = RT, \tag{3.22}$$

so läßt sich nach dieser Methode leicht folgender Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit finden:

$$a = \sqrt{\frac{pV^2}{V-b}\gamma' - \frac{\frac{\partial\varphi}{\partial T}TV^2}{(V-b)(V+c)^2} - \frac{2\varphi V^2}{(V+c)^3}}, \tag{3.23}$$

mit

$$\varphi = AT^n - B \text{ und } \gamma' = \frac{R}{c_v} + 1.$$

Besonders wertvoll ist, wie schon erwähnt, die Möglichkeit, mit der PREDWODITELEWschen Methode recht komplizierte Aufgaben so lösen zu können, daß sich eine allgemeine Klärung des jeweiligen Problems ergibt.

Die von PREDWODITELEW entwickelte Theorie der Schalldispersion beruht auf einer Analyse der physikalischen Besonderheiten des schallführenden Mediums. Wie schon erwähnt, nimmt PREDWODITELEW — wie dies üblicherweise bei der Schallausbreitung in mehratomigen Gasen getan wird — die Existenz unelastischer Molekülzusammenstöße an und berücksichtigt, daß als unmittelbare Folge derartiger Stöße unregelmäßige Dichte- und Druckschwankungen im Gas auftreten. Letztere sind dadurch bedingt, daß jeder Stoß eine gewisse endliche Zeit andauert, wodurch im Medium Molekülkomplexe entstehen, die statistisch eine bestimmte Konzentration besitzen.

Diese im mehratomigen Gas auftretenden unregelmäßigen Schwankungen lassen sich durch eine gewisse Frequenz Ω charakterisieren, die in den endgültigen Ausdruck für die Schallgeschwindigkeit eingeht. Letzterer lautet für ein ideales Gas:

$$a^2 = g^2 \left\{ 1 + R \frac{c_v + \frac{\omega^2}{p^2} S^2 c_a}{c_v^2 + \frac{\omega^2}{p^2} S^2 c_a^2} \right\}. \tag{3.23a}$$

Hierin sind ω die Kreisfrequenz des Ultraschalls, g die Wanderungsgeschwindigkeit der Front der unregelmäßigen Schwankungen und S ein Parameter; die übrigen Symbole haben die gleiche Bedeutung wie in Gl. (3.16).

Eine Nachprüfung der PREDWODITELEWschen Gleichung erfolgte an Hand der von ACHMETSJANOW [50] ermittelten Werte der Schallgeschwindigkeit in Methyl- und Äthylalkoholdämpfen. Das Ergebnis dieses Vergleichs zeigt Abb. 78. Die Meßwerte der Schallgeschwindigkeit (Kreise) wurden in Methylalkoholdampf bei einer Temperatur von 262° C erhalten, während für die Konstruk-

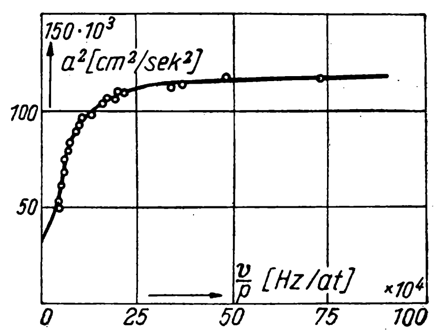


Abb. 78. Schallgeschwindigkeit in Äthylalkoholdämpfen bei 262° C

tion der Kurve folgende Form der PREDWODITELEWschen Gleichung benutzt wurde:

$$a^2 = 2{,}34 \cdot 10^4 \left\{ 1 + 0{,}4 \frac{1 + 21{,}4 \cdot 10^{-10} \dfrac{\nu^2}{p^2}}{1 + 2{,}14 \cdot 10^{-10} \dfrac{\nu^2}{p^2}} \right\};$$

hierin bedeuten ν und p die Schwingungsfrequenz bzw. den Gasdruck. Wie aus dem Diagramm hervorgeht, stimmen Theorie und Versuchsergebnisse in durchaus befriedigendem Maße überein.

Aus der benutzten Formel läßt sich für den vorliegenden Fall

$$c_a = 0{,}1\, c_v$$

ableiten, und

$$\frac{\Omega}{\omega} = 1{,}384,$$

d. h., die Frequenz der unregelmäßigen, durch die unelastischen Molekülstöße verursachten Druck- und Dichteschwankungen ist, fast anderthalbmal so groß wie die Kreisfrequenz der benutzten Ultraschallschwingungen.

Auch bei anderen mehratomigen Gasen und Dämpfen wurde gute Übereinstimmung der nach PREDWODITELEW errechneten Werte mit den Versuchsergebnissen festgestellt.

Die Relaxationserscheinungen bei der Ultraschallausbreitung in mehratomigen Gasen bringen eine zusätzliche Absorption von Schallenergie mit sich. Zur Veranschaulichung der Natur dieser zusätzlichen Absorption stellen wir uns vor, daß in einen wärmeundurchlässigen gasgefüllten Zylinder zu einem gewissen Zeitpunkt t ein Kolben hineingeschoben wird. Dabei nimmt die Gesamtenergie E des Gases pro Mol momentan zu. Der auf die inneren Schwingungsfreiheitsgrade entfallende Energieanteil erreicht jedoch seinen neuen Gleichgewichtswert nicht sofort, sondern erst nach Ablauf einer gewissen endlichen Zeit. Der

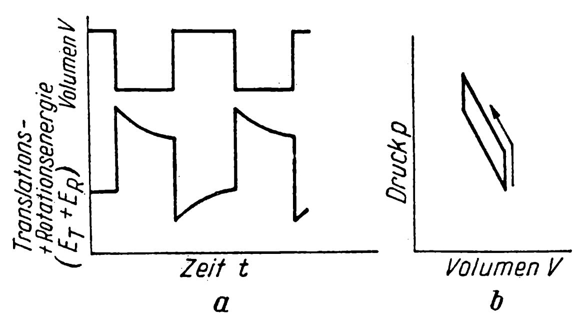


Abb. 79. Zur Erläuterung der relaxationsbedingten Schallabsorption, a: Translations- und Rotationse..ergie als Funktion der Zeit, darüber Volumen als Funktion der Zeit, b: Druck als Funktion des Volumens

Gasdruck ändert sich proportional der translatorischen Energie E_a der Moleküle, die sich aus der Differenz $E_a = E - E_i$ ergibt.

Erfolgt die Druckänderung in einem mit der Einstellzeit des neuen Gleichgewichtswertes von E_i vergleichbaren Zeitraum, so ändern sich E_a und V mit der Zeit, wie in Abb. 79a gezeigt. Das p, V-Diagramm dieses Prozesses hat die Form einer geschlossenen Kurve (Abb. 79b) mit einem von Null verschiedenen Flächeninhalt. Das bedeutet, daß Arbeit irreversibel in Wärme umgesetzt wird. Ein derartiger Vorgang spielt sich auch in einem von Ultraschallwellen durchsetzten mehratomigen Gas ab. Zwischen Druck und Dichte entsteht ein Phasenunterschied φ, aus dem sich die Dämpfung des Schalles berechnen läßt. Der Phasenunterschied φ ergibt sich aus einer Beziehung, nach der tg φ gleich ist dem Verhältnis des imaginären reellen Anteils des Ausdrucks für das Quadrat der Schallgeschwindigkeit:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{(a_\infty^2 - a_0^2)\, \omega \omega_0}{a_0^2 \omega_0^2 + a_\infty^2 \omega^2}. \tag{3.24}$$

Mit dieser Beziehung erhält man für den relaxationsbedingten Absorptionskoeffizienten die Gleichung

$$\alpha' = 2\pi \frac{(Q^2 - 1)\, n}{1 + Q^2 n^2}, \tag{3.25}$$

mit

$$Q^2 = \frac{a_\infty^2}{a_0^2} = \frac{1 + \dfrac{R}{c_a}}{1 + \dfrac{R}{c_v}} \quad \text{und} \quad n = \frac{\omega}{\omega_0}.$$

Die Größe $\omega_0 = 2\,\pi\,\nu_0$ ist durch die Lage des Dispersionsgebietes bestimmt. Seinen Maximalwert

$$\alpha_{\max} = \pi Q \left[1 - \frac{1}{Q^2}\right] = \pi \frac{a_\infty^2 - a_0^2}{a_0 a_\infty} \tag{3.26}$$

erreicht der Absorptionskoeffizient bei $n = \dfrac{1}{Q}$ bzw. $\omega = \dfrac{a_0}{a_\infty}\, \omega_0$.

Untersuchungen der Dispersion der Schallgeschwindigkeit in mehratomigen Gasen bieten dem Physiko-Chemiker weitgehende Möglichkeiten zur Erforschung der sich bei Molekülzusammenstößen in Gasen abspielenden Elementarprozesse. So können Untersuchungen der Schalldispersion in reinen Gasen und Gasgemischen zur Lösung folgender Aufgaben benutzt werden:

1. Wahrscheinlichkeitsberechnung der Schwingungsanregung bei Zusammenstößen der Gasmoleküle [94—98].
2. Beurteilung der Wirksamkeit von Zusammenstößen verschiedener Moleküle hinsichtlich der Schwingungsenergieübertragung [99—102].

3. Feststellung, ob ein oder mehrere Schwingungszustände der Moleküle vorliegen [90, 91].
4. Bestimmung der Aktivierungsenergie des Schwingungsanregungsprozesses [92].
5. Berechnung der mittleren Lebensdauer des Schwingungsquants.

In Anbetracht des großen Interesses, das derartige Messungen besitzen, soll im folgenden die Auswertung der bei Untersuchungen der Ultraschalldispersion in Gasen gefundenen Resultate besprochen werden.

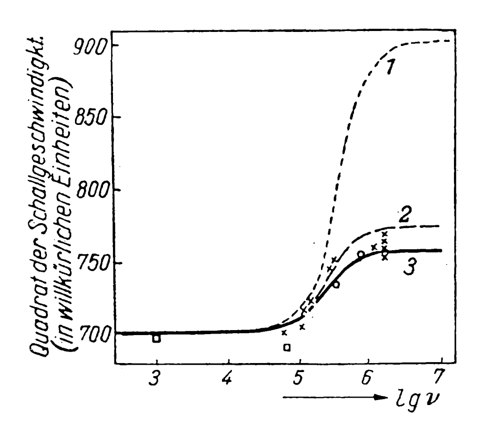


Abb. 80. Vergleich experimentell gefundener Werte (×) der Schallgeschwindigkeit in CO_2 mit theoretisch ermittelten (voll ausgezogene Kurve)

Die Abb. 80 zeigt die Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in CO_2. Letztere wird theoretisch durch die Gl. (3.16) ermittelt, wobei zu bestimmen ist, wie sich die spezifische Wärme c_v auf die inneren (c_i) und äußeren (c_a) Freiheitsgrade verteilt. Im allgemeinen Fall ist

$$c_v = c_T + c_R + c_S. \tag{3.27}$$

Zur Berechnung der einzelnen Summanden lassen sich auch die Infrarotspektren der entsprechenden Moleküle heranziehen. Für das CO_2-Molekül ergibt sich auf diese Weise:

$$c_T = \frac{3}{2} R; \quad c_R = \frac{2}{2} R; \quad c_S = 0{,}849\, R.$$

Welche dieser Größen den inneren und welche den äußeren Freiheitsgraden zuzuordnen sind, läßt sich auf Grund von Schallmessungen bestimmen. Nimmt man nämlich einmal an, daß $c_a = c_T$, so ergibt sich Kurve 1 (Abb. 80); dann wird $c_a = c_T + c_s$ gesetzt, und man erhält Kurve 2; schließlich ergibt sich noch Kurve 3 bei der Annahme, daß $c_a = c_T + c_R$. In letzterem Fall stimmen die errechneten Werte mit den Versuchswerten überein, was beweist, daß eben die letzte Annahme die zutreffende war.

Die Relaxationszeit β wird aus Gl. (3.17) bestimmt. Wie Tabelle 3 erkennen läßt, stellt β eine Funktion der Temperatur dar.

Tabelle 3

Temperatur [°C]	β [s] für CO_2
— 32	$9{,}3 \cdot 10^{-6}$
+ 18	$5{,}7 \cdot 10^{-6}$
+ 74	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$
+142,5	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$

Dispersionsmessungen erfordern an und für sich eine stetige Änderung der Frequenz der Schallwellen. Da dies experimentell mit größeren Schwierigkeiten verbunden ist, macht man davon Gebrauch, daß hier eine Erhöhung der Frequenz durch eine proportionale Drucksenkung ersetzt werden kann. Es wird also experimentell die Schallgeschwindigkeit nicht bei verschiedenen Frequenzen, sondern bei verschiedenen Drücken des zu untersuchenden Gases bestimmt. Dieser Umstand mahnt zu einiger Vorsicht. Im allgemeinen Fall ist nämlich, da sich bei einer Gasdruckänderung die Anzahl der im Gas statistisch existierenden Molekülverbände ändert, damit zu rechnen, daß der durch Frequenzvariation erhaltene β-Wert von dem bei Druckänderung erhaltenen abweicht.

Die Dispersionskurven werden gewöhnlich in einem Koordinatensystem aufgezeichnet, in dem die Schallgeschwindigkeit oder ihr Quadrat über dem Logarithmus des Verhältnisses Schallfrequenz zu Druck ν/p aufgetragen ist. Für CO_2 liegt dann das Dispersionsgebiet im Bereich

$$1{,}5 < \lg \frac{\nu}{p} < 3{,}0.$$

Messungen der Relaxationszeiten von Molekülen mehratomiger Gase erfolgten bisher nur auf der Grundlage von Dispersionsuntersuchungen an Schallwellen in den entsprechenden Gasen. GRIFFITH [319] hat in jüngster Zeit Relaxationszeiten durch Messung der Druckänderung in einem Gasstrahl bei schnellem Anhalten desselben bestimmt. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, wurden mit beiden Methoden gut übereinstimmende Ergebnisse erzielt.

Die Relaxationszeit β wird durch geringste Beimischungen von Fremdgasen stark beeinflußt. Um die Ursache hierfür zu klären, sei im folgenden der Vor-

Tabelle 4

Dynamische Methode				Akustische Methode		
Gas	t [°C]	β [μs]	Reinheit des untersuchten Gases	Gas	t [°C]	β [μs]
H_2	14,4	0,021	99,8%; 0,2% H_2O	H_2	25,0	0,018
N_2	15,6	<0,002		O_2	21,1	1000
N_2O	18,3	1,12	98—99%; 1—2% N_2	N_2O	21,1	1,44
CO_2	18,3	6,95	99,956%; 0,044% H_2O	CO_2	21,1	10,8—10,96
SO_2	20,0	0,37	99,988%; 0,002% H_2O	SO_2	21,1	0,181
NH_3	17,2	0,12	99,5%	NH_3	21,1	0,4
CH_4	15,6	0,48	99%; 1% C_2H_6; N_2; CO_2	NO	15,6	0,8
CH_3Cl	22,2	0,202	99,5%	CO	—	10
C_2H_6	13,9	0,003	95%; C_2H_4; C_3H_8; C_3H_6	Cl_2	21,1	18
C_2H_4	15,6	0,207	99,5%; 0,5% Luft	C_2H_4	21,1	0,238
C_3H_6	21,1	<0,006	99%	D_2	15,6	0,015
C_3H_8	21,1	<0,007	99%	CS_2	21,1	0,70
$(CH_2)O$	30,0	1,21	99,8%	H_2O	212	0,037
C_4H_{10}	21,1	<0,018	99%	COS	21,1	0,86—1,67
C_4H_6	21,1	<0,013	99,77%; 0,27% C_4H_{10}			

gang des Molekülzusammenstoßes, der zur Schwingungsanregung des einen Stoßpartners führt, näher betrachtet.

Besitzen die Stoßpartner die Massen m_1 und m_2 sowie die Geschwindigkeiten v_1 und v_2, so ist der Anteil der kinetischen Energie, der bei einem zentralen Stoß in Schwingungsenergie umgewandelt werden kann [103], durch die Beziehung

$$B \leqq \frac{\frac{1}{2}\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}(v_1 - v_2)^2}{\frac{1}{2}(m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2)}$$

begrenzt. Trifft ein schnelles Teilchen m_1 auf ein langsames m_2, so kann $v_2 = 0$ gesetzt werden. Nimmt man weiterhin an, daß die gesamte in Schwingungsenergie umwandelbare kinetische Energie tatsächlich auch in solche umgewandelt wird, so ergibt sich

$$B = \frac{m_2}{m_2 + m_1}.$$

Dieser einfache Ausdruck zeigt bereits, daß, je kleiner die Masse des stoßenden Teilchens gegenüber der Masse des gestoßenen ist, um so mehr kinetische Translationsenergie des stoßenden Teilchens in Schwingungsenergie des Stoßpartners übergehen kann.

Hieraus ist zu schließen, daß die Wahrscheinlichkeit der Schwingungsanregung, und im Zusammenhang hiermit auch die Größe β, vom Vorhandensein von Beimischungen im zu untersuchenden Gas abhängig sind. Eine besonders starke Beeinflussung ist bei Zusatz von Gasen niedrigen Molekulargewichtes zu erwarten.

Allerdings ist zu bemerken, daß derartige mechanische Analogien nur mit größter Vorsicht benutzt werden dürfen. Es scheint recht wahrscheinlich, daß der Mechanismus der Schwingungsanregung weitgehend von dem mechanischen Modell, wie es obigen Überlegungen zugrunde liegt, abweicht. Vielmehr ist anzunehmen, daß die Hauptrolle nicht die mechanische Einwirkung, sondern die Fähigkeit eines der Stoßpartner spielt, das innere Kraftfeld des anderen Partners zu stören; auch kann es sein, daß die chemischen Eigenarten der Stoßpartner ausschlaggebend sind [104].

Wie kompliziert die Vorgänge bei der Schwingungsanregung eines Moleküls sind, geht z. B. aus der Tatsache hervor, daß bei Schwingungsanregung durch Elektronenstoß in den physikalisch ähnlichen Gasen CO und N_2 — wobei Anregung nur im ersten Schwingungszustand angenommen wird — die Wahrscheinlichkeit der Anregung eines Moleküls 1:110 für N_2 und 1:30 für CO_2 beträgt [105].

Der Einfluß von Beimischungen auf die Wahrscheinlichkeit der Schwingungsanregung wurde von vielen Forschern untersucht [99, 106—109]. Im folgenden

sei kurz eine der hierfür anwendbaren Berechnungsmethoden angegeben [99]. Wir nehmen an, das zu untersuchende Gas folgt der Zustandsgleichung

$$pV = RT + Bp, \tag{3.28}$$

worin B den zweiten Virialkoeffizienten bedeutet, dessen Wert für viele Gase bekannt ist. Es gilt dann für die Schallgeschwindigkeit die Beziehung

$$a^2 = (RT + 2Bp)\frac{1}{M}\frac{c_p}{c_v}, \tag{3.29}$$

mit dem Molekulargewicht M und den Molwärmen c_p und c_v für konstanten Druck bzw. konstantes Volumen. Durch Bestimmung der Grenzwerte der Schallgeschwindigkeit a_0 und a_∞ sowie Messung der Schallgeschwindigkeit a bei der Frequenz ω ergibt sich die für das Dispersionsgebiet bestimmende Frequenz zu

$$\omega_0^2 = \omega\frac{a_\infty^2 - a_0^2}{a^2 - a_0^2} \tag{3.30}$$

und weiterhin die Relaxationszeit zu

$$\beta = \frac{1}{\omega_0}\frac{c_v}{c_a}. \tag{3.31}$$

Läßt man den Verlauf der Dispersionskurve unbeachtet und interessiert sich nur für die Bestimmung von β, so kann man von einer Messung des Druckes p_m, der einer maximalen Schallabsorption entspricht, ausgehen [110]. Der Wert von β ist dann nach folgender Formel zu berechnen:

$$\beta = \frac{p_m}{\omega}\sqrt{\frac{c_v + R}{c_a + R}\cdot\frac{c_v}{c_a}}. \tag{3.32}$$

Praktisch geht man in diesem Fall so vor, daß man für verschiedene Drücke das Verhältnis I_1/I_2 zweier aufeinander folgender Ausschläge des Galvanometers ermittelt, das die Anodenstromänderungen anzeigt, und diese Größe graphisch als Funktion von $\lg p_0/p$ darstellt, wobei p der Gasdruck beim jeweiligen Versuch und p_0 der Gasdruck beim ersten Versuch ist. Das sich ergebende Diagramm zeigt Abb. 81. Durch Extrapolation ergibt sich der Schnittpunkt der beiden Geraden, dem — da das Verhältnis I_1/I_2 proportional dem Dämpfungsdekrement ist — der gesuchte Druck p_m entspricht.

Ist dem zu untersuchenden „Grundgas" ein Fremdgas mit dem Molenbruch γ beigemischt, so benutzt man statt der Größen c_v, c_a, c_p und M die entsprechenden Mittelwerte

$$\bar{c}_a = c_{a\,\mathrm{grund}}(1-\gamma) + c_{a\,\mathrm{fremd}}\,\gamma,$$
$$\bar{c}_p = c_{p\,\mathrm{grund}}(1-\gamma) + c_{p\,\mathrm{fremd}}\,\gamma,$$
$$\overline{M} = M_{\mathrm{grund}}(1-\gamma) + M_{\mathrm{fremd}}\,\gamma.$$

$\overline{B}$ ist schwieriger zu berechnen; bei geringer Konzentration des Zusatzes gilt angenähert

$$\overline{B} = (1-\gamma)^2 B.$$

Ist $\bar{\beta}$ die am Gasgemisch experimentell beobachtete Relaxationszeit und β_{AA} die bekannte Relaxationszeit für das Grundgas allein, so läßt sich die den Zusammenstößen der Grundgasmoleküle mit denen des Fremdgases entsprechende Relaxationszeit β_{AB} aus der Gleichung

$$\frac{1}{\bar{\beta}} = \frac{1-\gamma}{\beta_{AA}} + \frac{\gamma}{\beta_{AB}} \tag{3.33}$$

bestimmen. (Die Gleichung setzt voraus, daß $\bar{\beta}$ nicht gleichem Gesamtdruck, sondern gleicher Konzentration des Grundgases entspricht [110]).

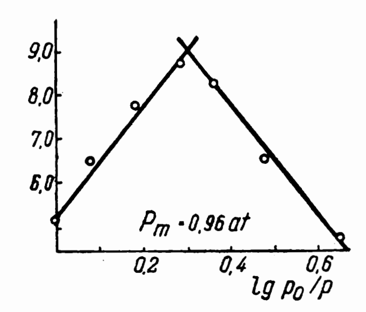


Abb. 81. Druckabhängigkeit der Schallabsorption im Dispersionsgebiet. Als Ordinate ist das Verhältnis I_1/I_2 zweier aufeinander folgender Galvanometerausschläge angegeben

Mit dem gefundenen Wert für β_{AB} ergibt sich die Stoßausbeute P_{10}^{AB}, d. h. das Verhältnis der wirksamen Stöße zur Gesamtzahl der auftretenden Stöße oder, anders gesagt, die Wahrscheinlichkeit der Übertragung von Schwingungsenergie bei den Molekülzusammenstößen zwischen beiden Gasen zu

$$P_{10}^{AB} = \frac{k_{10}}{2d^2\sqrt{\frac{2\pi RT}{M}}\left(1+\frac{S_{AB}}{T}\right)} \tag{3.34}$$

mit dem Moleküldurchmesser d, der Sutherlandschen Konstanten für die Molekularattraktion S_{AB} und einer weiteren Konstanten k_{10}, für die näherungsweise gilt

$$k_{10} \approx \frac{1}{\beta_{AB}C} \tag{3.35}$$

(C = Konzentration des Gasgemisches).

Der reziproke Wert $1/P_{10}^{AB}$ gibt die mittlere Stoßzahl an, die zur Übertragung eines Schwingungsquants erforderlich ist. Wie schon erwähnt, ist dieser Wert weitgehend vom chemischen Charakter der Stoßpartner abhängig, was auch aus den in Tabelle 5 zusammengestellten Angaben hervorgeht. Die Tabelle

enthält die im Mittel zur Übertragung eines Schwingungsquants beim Zusammenstoß von CH_4-, COS- und CO_2-Molekülen mit verschiedenen Stoßpartnern erforderlichen Stoßzahlen. In der mittleren Spalte sind die hierbei möglichen chemischen Umwandlungen angegeben.

Tabelle 5

Stoßpartner		Mögliche Umwandlungen		Zur Übertragung eines Schwingungsquants erforderliche Stoßzahl
$CH_4 \rightarrow$	$\leftarrow CH_4$	$\leftarrow CH_4$	$CH_4 \rightarrow$	8400
$CH_4 \rightarrow$	$\leftarrow H_2$	$\leftarrow CH_4$	$H_2 \rightarrow$	2700
$CH_4 \rightarrow$	$\leftarrow CO_2$	$\leftarrow CH_3$	$COOH \rightarrow$	460
$SCO \rightarrow$	$\leftarrow SCO$	$\leftarrow CO_2$	$CS_2 \rightarrow$	17700
$SCO \rightarrow$	$\leftarrow N_2$	$\leftarrow SC$	$N_2O \rightarrow$	3550
$OCS \rightarrow$	$\leftarrow O_2$	$\leftarrow CO$	$SO_2 \rightarrow$	3200
$OCS \rightarrow$	$\leftarrow CO$	$\leftarrow CO$	$SCO \rightarrow$	2000
$OCS \rightarrow$	$\leftarrow H_2$	$\leftarrow CO$	$SH_2 \rightarrow$	
oder				200
$SCO \rightarrow$	$\leftarrow H_2$	$\leftarrow CS$	$H_2O \rightarrow$	
$SCO \rightarrow$	$\leftarrow Ar$	$\leftarrow SCO$	$Ar \rightarrow$	7750
$SCO \rightarrow$	$\leftarrow He$	$\leftarrow SCO$	$He \rightarrow$	1250
$CO_2 \rightarrow$	$\leftarrow CO_2$	$\leftarrow CO_2$	$CO_2 \rightarrow$	50000
$CO_2 \rightarrow$	$\leftarrow CO$	$\leftarrow CO$	$CO_2 \rightarrow$	6200

Die im Vergleich zu den SCO-Ar-Zusammenstößen hohe Wirksamkeit der Zusammenstöße von SCO $\rightarrow \leftarrow$ He (hinsichtlich der Übertragung von Schwingungsenergie) ist wahrscheinlich durch die Kleinheit des He-Atoms bedingt, welche es diesem ermöglicht, relativ weit in die Elektronenwolke des SCO-Moleküls einzudringen. I. M. METTER [99] fand, daß die Stoßausbeute beim Zusammenstoß des CO_2-Moleküls mit anderen Molekülen von deren Dipolmoment abhängig ist.

Versuche, durch Dispersionsmessungen die Existenz mehrerer Schwingungszustände beim Molekül nachzuweisen, verliefen lange Zeit ergebnislos [110, 111, 122]. Erst ein genauerer Ausbau der Theorie, der das Vorhandensein mehrerer Schwingungszustände zuließ [112], führte zu Wahrnehmungen, die auf das Vorhandensein mehrerer Normalschwingungen bei solchen Molekülen, wie CO_2, NH_3, SCO u. a., schließen ließen. In Fällen, wo sich ein Molekül in zwei verschiedenen Schwingungszuständen befinden kann, gestattet die Untersuchung der Dispersionskurve, die Frage zu entscheiden, ob im gegebenen Fall beim Molekülzusammenstoß beide Schwingungszustände unabhängig voneinander oder aber nur der eine der beiden möglichen Schwingungszustände angeregt wird [113]. Der Charakter der Dispersionskurve ändert sich beim Vorhandensein mehrerer Schwingungszustände im allgemeinen nicht, es sind lediglich geringe, durch Änderung des β-Wertes bedingte Abweichungen der Dispersionskurve von ihrem normalen Verlauf zu beobachten. Aus genauen

Messungen der Druck- oder Frequenzabhängigkeit der Relaxationszeit β lassen sich die für die Normalschwingungen des Moleküls charakteristischen Werte β_1 und β_2 berechnen [113]. So ergab sich z. B. für Kohlensäure, daß bei einer Temperatur von 363,2° K die Relaxationszeiten β_1 und β_2 zweier betrachteter Normalschwingungen im Verhältnis 4:1 standen.

Kneser [114] hat versucht, die Relaxationszeiten von Molekülzuständen unterschiedlicher Spinorientierung zu bestimmen.

Die spezifische Wärme des Stickstoffoxyds ist nicht nur durch Translation, Rotation und Schwingungsbewegung der Moleküle, sondern — da zwei verschiedene Orientierungen der Elektronenspins, entsprechend den Molekültermen $^2P_{\frac{3}{2}}$ und $^2P_{\frac{1}{2}}$, möglich sind — auch durch die elektronische Komponente der spezifischen Wärme bestimmt, die im folgendem mit c_e bezeichnet sei. Diese muß zunächst mit der Temperatur anwachsen, ein Maximum erreichen und dann (bei $kT \gg E$) wieder bis auf Null absinken. Die Verminderung der spezifischen Wärme läßt sich tatsächlich im Temperaturbereich von 120 bis 300° K in guter Übereinstimmung mit dem auf Grund spektroskopischer Messungen zu Erwartenden beobachten. Es liegt nahe, anzunehmen, daß c_e genauso langsam oder noch langsamer angeregt wird, als die den Schwingungsfreiheitsgraden zugeordneten Komponenten der spezifischen Wärme. Man könnte daher entsprechende Absorptions- und Dispersionserscheinungen auch im Bereich des Hörschalls erwarten. Kneser hat zur Nachprüfung dieser Vermutung Schalldämpfung und -geschwindigkeit in NO gemessen [114] und dabei festgestellt, daß im Frequenzbereich von 300 bis 3000 Hz die Schallabsorption verschwindend gering ist.

Wie aus Abb. 82 hervorgeht, weicht der für Relaxationszeiten von $\beta = 10^{-3}$ s und $\beta = 10^{-4}$ s berechnete mutmaßliche Absorptionskoeffizient wesentlich von dem experimentell ermittelten ab. Andererseits deckt sich der aus Schallgeschwindigkeitsmessungen berechnete Wert der spezifischen Wärme mit dem spektroskopisch gefundenen Wert. Im Bereich der Tonfrequenzen ist somit keine Verzögerung bei der Einstellung des Energiegleichgewichts zwischen den einzelnen Freiheitsgraden zu beobachten. Der Energieaustausch zwischen zwei, verschiedenen Elektronenspinorientierungen entsprechenden Energieniveaus dauert weniger als 1 μs. Man kann dann daraus schließen, daß die Wahrscheinlichkeit W der Umkehrung eines Elektronenspins bei den Zusammenstößen von NO-Molekülen der Ungleichung

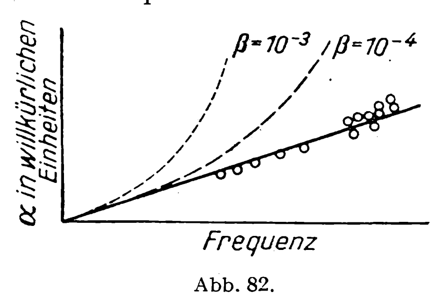


Abb. 82. Frequenzabhängigkeit der Schallabsorption in NO. ° Meßwerte

$$W > 1:6500$$

genügt.

Schalldispersionserscheinungen wurden bisher gewöhnlich in mehratomigen Gasen beobachtet. W. F. NOSDREW [4] hat nun unlängst eine Dispersion der Ultraschall-Geschwindigkeit in überhitzten Dämpfen des *n*-Hexans im Frequenzbereich von 940—1950 kHz festgestellt, während ACHMETSJANOW [50] die gleiche Erscheinung in Dämpfen von Methyl- und Äthylalkohol beobachtet hat. Die Abb. 83 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in *n*-Hexandämpfen, gemessen bei den drei Frequenzen 940, 1440, und 1930 kHz. Hinsichtlich des Frequenzganges der Schallgeschwindigkeit bestehen keine

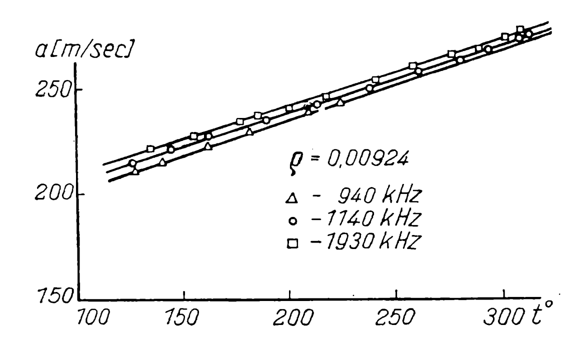


Abb. 83. **Dispersion der Schallgeschwindigkeit in *n*-Hexandämpfen**

Zweifel. Zu bemerken ist, daß bei anderen Dichten eine derartige Abhängigkeit nicht gefunden wurde. Die Größe der beobachteten Schallgeschwindigkeitsdispersion beträgt etwa 3—4%. Wendet man auf die untersuchten Dämpfe die Zustandsgleichung der idealen Gase an (was durch die Versuchsbedingungen gerechtfertigt ist), so kann die Relaxationszeit β bestimmt werden. Sie beträgt im vorliegenden Fall $6{,}5 \cdot 10^{-7}$ s*), also weniger, als gewöhnlich für mehratomige Gase gefunden wird.

Der Mittelpunkt des Dispersionsgebietes von *n*-Hexan liegt ungefähr bei 1820 kHz, während er z. B. für Kohlensäure bei 229 kHz liegt. Dieser Umstand läßt die Anwendung optischer Verfahren zu Schalldispersionsuntersuchungen in Dämpfen als besonders zweckmäßig erscheinen, da diese Verfahren höhere Meßfrequenzen zulassen, als dies beim Ultraschall-Interferometer möglich ist.

Akustische Messungen in Gasen lassen sich auch auf andere Weise auswerten [115]. Nimmt man an, daß das Gas, in dem die Schallausbreitung erfolgt, den Gesetzen der idealen Gase gehorcht, so kann die Wechselwirkung der Moleküle vernachlässigt werden. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schalls muß dann genau gleich der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle sein. Da man gewöhnlich die Schallgeschwindigkeit bestimmt, indem man die Entfernung zwischen zwei benachbarten Gebieten maximaler Kompression und Dilatation im Gas

*) Wie vom Autor selbst angegeben wird, können die erhaltenen Werte etwas von den wahren Werten abweichen, da das untersuchte Gas Luft enthielt (als Beimischung).

mißt, muß offensichtlich als mittlere Geschwindigkeit die „wahrscheinlichste", d. h. diejenige Geschwindigkeit eingesetzt werden, die die Mehrzahl der Moleküle aufweist.

Das Zahlenmaterial der Tabelle 6 kann als gute qualitative Bestätigung dieser Überlegungen angesehen werden, zeigt es doch, daß die Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen der entsprechenden Molekülgeschwindigkeit recht nahe kommt. Jedoch liegt letztere in allen Fällen über der jeweiligen Schallgeschwindigkeit. Dies wird selbst beim Argon und Helium beobachtet, die beide in ihrem Verhalten weitgehend einem idealen Gas entsprechen.

Tabelle 6

Gas	wahrscheinlichste Molekülgeschwindigkeit c_0 [m/s], bei 0° C	Schallgeschwindigkeit a [m/s], bei 0° C
Ar	335,1	307,8
H_2	1489,0	1261
He	1059,0	971
N_2	399,8	337,7
O_2	374,1	316,2
SO_2	267,5	209,2
NO	386,3	325
N_2O	319,0	260
NH_3	512,8	414,8
CO	399,8	337,4
CO_2	319,0	259,3

Zur Erzielung einer besseren Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment lassen sich als erste Näherung zwei Korrekturen anbringen. Die erste berücksichtigt die räumliche Ausdehnung der Moleküle, während durch die zweite Korrektur die Stoßdauer erfaßt wird. Die Moleküle prallen nach dem Zusammenstoß nicht sofort wieder voneinander ab. Im Laufe eines endlichen, wenn auch kurzen Zeitraumes deformieren sie sich nämlich zunächst gegenseitig, dringen ineinander ein und fliegen dann erst wieder auseinander.

Bei Einführung dieser Korrekturen kann man die Dreierstöße wegen ihrer relativen Seltenheit unberücksichtigt lassen und sich auf die Zweierstöße beschränken, wenn der Druck nicht sehr hoch ist. Die Stoßzahl n ergibt sich, wenn man die wahrscheinlichste Geschwindigkeit c_0 durch die mittlere freie Weglänge l dividiert. Da sich der mechanische Impuls innerhalb des Moleküls mit einer Geschwindigkeit fortpflanzt, die ein Vielfaches der Molekülgeschwindigkeit beträgt, kann angenommen werden, daß der Impuls beim Zusammenstoß eine Strecke von der Länge des Moleküldurchmessers gewissermaßen „überspringt". Die Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung der Moleküle führt zu dem Schluß, daß die Schallgeschwindigkeit die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle um den Betrag

$$n\,\sigma = \frac{c_0 \sigma}{l} \quad (\sigma = \text{Moleküldurchmesser})$$

überschreiten muß. Andererseits fliegen aber zwei zusammengestoßene Moleküle, wie schon erwähnt, nicht sofort wieder auseinander, sondern dringen während eines kleinen Zeitraumes τ ineinander ein. Dies läßt erwarten, daß sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Schallimpulses gegenüber der wahrscheinlichsten Molekülgeschwindigkeit um den Betrag

$$n\tau c_0 = \frac{c_0^2 \tau}{l}$$

erniedrigt. Für die Schallausbreitungsgeschwindigkeit im Gas ergibt sich somit schließlich

$$a = c_0 + \frac{c_0 \sigma}{l} - \frac{c_0^2 \tau}{l}. \tag{3.36}$$

Der zur Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung der Moleküle erforderliche Korrekturwert läßt sich leicht bestimmen, dagegen kann die Größe des die endliche Stoßzeit berücksichtigenden Korrekturgliedes nur grob geschätzt werden. Man geht [116] gewöhnlich von der Annahme aus, daß die Wechselwirkung der Moleküle dann beginnt, wenn sich ihre Zentren bis auf den Abstand $2(\sigma + \delta)$ genähert haben. Mit der weiteren Annäherung der Zentren bis auf 2σ beginnt die gegenläufige Bewegung der Moleküle. Man kann annehmen, daß bei einer Entfernung von $2(\sigma + \delta)$ zwischen den Zentren der Stoß beginnt, beim Abstand 2σ Abstoßung erfolgt und schließlich bei erneutem Erreichen des Abstandes $2(\sigma + \delta)$ der Stoß beendet ist.

Nimmt man für die überschlägliche Rechnung an, daß einer der beiden Stoßpartner sich beim Zusammenstoß in Ruhe befand, während der andere sich mit der Geschwindigkeit c bewegte, so läßt sich die Stoßdauer τ in erster Annäherung nach der Formel

$$\tau = \frac{2\delta}{c} = \delta \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}$$

berechnen. Vorstehende Überlegungen wurden zur näherungsweisen Ermittlung der Stoßdauer von Wasserstoffatomen angewandt. Wenn man die Wechselwirkungsenergie der Atome durch die Gleichung von Morse [117] darstellt, findet man für den betrachteten Fall einen Wert δ von $3 \cdot 10^{-8}$ cm [118]. Dieselbe Gleichung gestattet, die mittleren Geschwindigkeiten der Atome für verschiedene Abstände zwischen denselben zu bestimmen und die Stoßdauer zu schätzen. Im vorliegenden Fall ergibt sich

$$\tau = 4{,}5 \cdot 10^{-14}\ \text{s}.$$

Außer dem besprochenen Fall des Zusammenstoßes von Wasserstoffatomen sind in der Literatur keine Angaben über die Stoßdauer von Atomen und Molekülen zu finden. Es ist nun möglich, Angaben über die Schallgeschwindigkeit zur Bestimmung der Stoßdauer verschiedener Moleküle zu benutzen. Die Ergebnisse entsprechender Berechnungen sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Wenn man die geschilderten Überlegungen weiterführt, so ist es interessant, einen möglichen Einfluß des Druckes, unter dem sich das beschallte Gas befindet, auf die Schallgeschwindigkeit im Gas zu untersuchen. Man könnte

Tabelle 7

Stoßpartner	Stoßdauer [s]
$H_2 - H_2$	$1{,}16 \cdot 10^{-11}$
$N_2 - N_2$	$2{,}36 \cdot 10^{-11}$
$NO - NO$	$2{,}38 \cdot 10^{-11}$
$O_2 - O_2$	$2{,}72 \cdot 10^{-11}$

annehmen, daß bei Druckzunahme die Schallgeschwindigkeit abnimmt, da die Stoßzahl der Moleküle größer wird. Jedoch ist zu berücksichtigen, daß andererseits mit steigendem Druck die Dreierstöße häufiger werden, was eine Erhöhung der Schallgeschwindigkeit zur Folge hat.

Die Berechnung der Anzahl der Dreierstöße erfolgt, im Grunde genommen, auf dieselbe Weise wie die der Zweierstöße, nur mit dem Unterschied, daß jetzt der eine Stoßpartner ein Atom oder Molekül ist, während den zweiten Stoßpartner ein Atom- oder Molekülpaar darstellt.

Die Anzahl der in 1 s bei einer Gaskonzentration c_A entstehenden Molekülpaare ist gleich

$$Z_{AA} = \sqrt{2\pi}\, N_L^2\, \sigma_{AA}^2 \left(\frac{RT}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}} (C_A)^2,$$

worin $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ die bezogene Masse der zusammenstoßenden Teilchen darstellt.

Ist $m_1 = m_2 = M$, so ergibt sich

$$Z_{AA} = \sqrt{2\pi}\, N_L^2\, \sigma_{AA}^2 \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} (C_A)^2$$

mit dem Durchmesser σ_{AA} des Atoms bzw. Moleküls.

Die Konzentration der statistisch existierenden Molekülpaare (C_{AA}) läßt sich nach folgender Formel berechnen:

$$(C_{AA}) = \sqrt{2\pi}\, N_L\, \sigma_{AA}^2 \left(\frac{2RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} (C_A)^2 \tau,$$

worin τ wiederum die Stoßdauer bedeutet.

Unter der Annahme, daß sich nur wenige Paare bilden und darum die Konzentration der unpaarigen Moleküle weiterhin zu (C_A) angenommen werden kann, ergibt sich für die Anzahl der Dreierstöße der Ausdruck

$$Z_{AAA} = \sqrt{2\pi}\, N_L^2\, \sigma_{A^2A}^2 \left(\frac{RT}{\mu'}\right)^{\frac{1}{2}} (C_{AA})\,(C_A).$$

Bei gleichen Stoßpartnern gilt $\mu' = \frac{2}{3} M$; σ_{A^2A} ist der wirksame Durchmesser, der die Energieübertragung auf den dritten Stoßpartner bestimmt. Durch Einsetzen des Wertes C_{AA} ergibt sich

$$Z_{AAA} = \frac{8\pi}{\sqrt{2}} N_L^3 \frac{RT}{M} \sigma_{AA}^2\, \sigma_{A^2A}^2\, \tau\, (C_A)^3 \sqrt{1{,}5}.$$

Wenn auch die praktische Anwendung dieses Ausdrucks für Berechnungen dadurch erschwert ist, daß die Größen σ_{AA} und σ_{A^2A} unbekannt sind, führt doch seine Analyse zu sehr interessanten qualitativen Feststellungen. So ist z. B. zu erkennen, daß die Anzahl der Zweierstöße im Gas proportional dem Quadrat der Molekülkonzentration oder, was das gleiche bedeutet, proportional dem Quadrat des Druckes ist, während die Zahl der Dreierstöße proportional der dritten Potenz der Molekülkonzentration bzw. des Druckes ist. Diese Überlegungen gestatten folgenden Ansatz für die Schallgeschwindigkeit

$$a = c_0 - \varphi\,(p^2) + \psi\,(p^3), \qquad (3.37)$$

worin φ und ψ von p unabhängige Ausdrücke bedeuten. Durch Differenzieren nach p ergibt sich:

$$\frac{\partial a}{\partial p} = -2\varphi p + 3\psi p^2.$$

Setzt man die Ableitung gleich Null, so erhält man:

$$p_m = \frac{2\varphi}{3\psi}.$$

Somit läßt sich erwarten, daß die die Schallgeschwindigkeit als Funktion des Druckes darstellende Kurve ein Extremum bei dem Druck $p_m = \frac{2\varphi}{3\psi}$ hat.

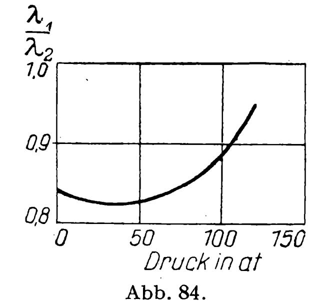


Abb. 84.
Druckabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in Luft

Das Diagramm Abb. 84 zeigt die Schallgeschwindigkeit in Luft bei einer Temperatur von —79,3° C in Abhängigkeit vom Druck in einem Druckbereich von 0,9 bis 150 at [119]. Als Abszisse ist der Druck in at und als Ordinate das Verhältnis der Wellenlänge λ_1 in Luft unter den jeweiligen Versuchsbedingungen zur Wellenlänge λ_2 im luftgefüllten Vergleichsrohr*) angegeben.

*) Die Luft im Vergleichsrohr hatte Zimmertemperatur, das Verhältnis λ_1/λ_2 bei $p = 0$ betrug daher $\approx$ 0,84 und nicht 1.

Es erweist sich, daß die experimentell beobachtete Änderung der Schallgeschwindigkeit sich qualitativ mit derjenigen deckt, die auf Grund vorstehender Überlegungen zu erwarten ist.

W. F. NOSDREW stellte fest [4], daß in überhitzten Dämpfen organischer Flüssigkeiten, wie auch in einigen Gasen, die Schallgeschwindigkeit bei Druckerhöhung sowohl ab- als auch zunehmen kann.

Von Interesse ist ferner die Bestimmung der Stoßdauer bei Molekülen von stark unterschiedlicher Masse. Aus Angaben über die Schallgeschwindigkeit in Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen bei 20° C [120] läßt sich die Dauer des Zusammenstoßes eines Wasserstoffmoleküls mit einem Sauerstoffmolekül berechnen. Das Ergebnis einer derartigen Berechnung ist in Tabelle 8 wiedergegeben. Daraus geht hervor, daß die Stoßdauer H_2—O_2 dreimal größer als die Stoßdauer H_2—H_2 ist (siehe Tabelle 7).

Tabelle 8

Wasserstoffanteil des Gemisches [%]	$\tau_{H_2-O_2}$ [s]
56,4	$3{,}4 \cdot 10^{-11}$
51,6	$3{,}4 \cdot 10^{-11}$
21,0	$3{,}0 \cdot 10^{-11}$

Recht interessant ist nun der Versuch, die Erscheinung der Schallgeschwindigkeitsdispersion im Sinne vorstehender Überlegungen zu deuten.

Normalerweise ist anzunehmen, daß im allgemeinen die Molekülzusammenstöße verschiedene Dauer haben und ein angeregter Zustand nur bei besonders langer Stoßdauer entstehen kann. Derartige langandauernde und somit für eine Schwingungsanregung in Frage kommende Stöße stellen nur einen kleinen Teil der Gesamtstoßzahl dar. Die Verzögerung bei der Übertragung des Schwingungszustandes ist experimentell nachgewiesen worden [121]. Zur Anregung eines Schwingungsquants muß das Molekül eine bestimmte Anzahl Stöße erfahren. Bei der Schallgeschwindigkeitsbestimmung wird eine der halben Wellenlänge entsprechende Strecke gemessen. Je nach Frequenz des Schalles verursacht dieser bei seiner Ausbreitung um eine halbe Wellenlänge verschiedene Stoßzahlen. Mit abnehmender Wellenlänge, also steigender Frequenz des Schalls, nimmt die auf eine halbe Wellenlänge entfallende Stoßzahl ebenfalls ab. Schließlich wird bei einer genügend hohen Frequenz der Fall eintreten, daß pro halbe Wellenlänge weniger Stöße erfolgen, als zum einmaligen Übergang des Moleküls in den angeregten Zustand erforderlich sind. Die Schallgeschwindigkeit in einem Gas, dessen Moleküle schwingungsfähig sind, nimmt daher mit wachsender Frequenz zu, um schließlich einen Grenzwert zu erreichen, bei dem Stöße von der zur Schwingungsanregung erforderlichen Mindestdauer überhaupt nicht mehr vorkommen. Natürlich ergibt sich dasselbe auch, wenn man die Schallfrequenz festhält und den Druck im unter-

suchten Gas ändert: mit sinkendem Druck nimmt die mittlere freie Weglänge der Moleküle zu, und die Stoßzahl pro halbe Wellenlänge wird kleiner.

Auf Grund obiger Gedankengänge läßt sich leicht die zur Anregung eines Schwingungsquants im Mittel erforderliche Stoßzahl berechnen.

An Hand von Angaben über die Schalldispersion in CO_2 und Cl_2 [96] läßt sich zeigen, daß durchschnittlich für die Anregung eines Schwingungsquants beim CO_2-Molekül $7{,}5 \cdot 10^4$ und beim Cl_2-Molekül $6{,}4 \cdot 10^4$ Zusammenstöße erforderlich sind. Die so gefundenen Zahlen kommen den auf etwas anderem akustischem Wege [122] erhaltenen Werten recht nahe (siehe z. B. Tabelle 5).

Nimmt man — wie dies vorstehend getan wurde — an, daß die an mehratomigen Gasen bei hohen Frequenzen zu beobachtende Zunahme der Schallgeschwindigkeit durch das Ausfallen der länger andauernden und darum für die Schwingungsanregung maßgeblichen Molekülzusammenstöße verursacht wird, so ist es möglich, auf Grund akustischer Messungen die mittlere Dauer eines solchen wirksamen Zusammenstoßes zu bestimmen. Entsprechende Berechnungen ergeben für Chlor bei 19,1°C einen Mittelwertsbereich von $4{,}3 \cdot 10^{-8}$ bis $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ s, für CO_2 findet man auf gleichem Wege für die Dauer der wirksamen Stöße Mittelwerte von $1{,}05 \cdot 10^{-7}$ bis $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ s.

Bemerkenswert ist, daß die mittlere Dauer des zur Schwingungsanregung beitragenden Zusammenstoßes größenordnungsmäßig mit der „Lebensdauer" des angeregten Moleküls (Lebensdauer des Schwingungsquants) übereinstimmt. Dies läßt die Annahme zu, daß das, was wir als angeregtes Molekül bezeichnen, nichts anderes ist als ein Molekül im Stoßzustand.

Es ist anzunehmen, daß die Weiterentwicklung obiger Gedanken sich fruchtbringend auf die Anwendung akustischer Messungen für physikalisch-chemische Forschungszwecke auswirken wird.

Oft werden akustische Messungen zur Bestimmung der Konstanten der Zustandsgleichung herangezogen. Eine recht häufige Form der Zustandsgleichung eines Gases ist die der sogenannten Virialgleichung:

$$pV = RT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots\right), \tag{3.38}$$

worin $B, C, \ldots$ usw. Temperaturfunktionen darstellen, die als zweiter, dritter usw. Virialkoeffizient bezeichnet werden.

Wie in einer Reihe von Arbeiten [123, 124] gezeigt wurde, lassen sich Ergebnisse entsprechender akustischer Messungen zur Bestimmung des zweiten Virialkoeffizienten heranziehen.

Für die Schallgeschwindigkeit a gilt:

$$a = a_0\left(1 + \frac{S}{RT} \cdot p\right), \tag{3.39}$$

wobei p der Druck,

$$a_0 = \left(\frac{c_p}{c_v}\right)_{p=0} \frac{RT}{M}$$

ist, M das Molekulargewicht bedeutet und schließlich

$$S = B + \frac{1}{\lambda}\frac{dB}{dT} + \frac{T^2}{2\lambda(\lambda+1)}\frac{d^2B}{dT^2}$$

ist.

Im letzten Ausdruck ist B der zweite Virialkoeffizient und

$$\lambda = \frac{(c_v)_{p=0}}{M}.$$

Man bestimmt die Schallgeschwindigkeit bei verschiedenen Drücken und konstanter Temperatur T und findet dann durch Extrapolation $\left(\frac{c_p}{c_v}\right)_{p=0}$ und S. Sind mehrere S-Werte gefunden, so berechnet man B, das in erster Näherung eine lineare Funktion von $\frac{1}{T}$ darstellt. In Abb. 85 sind auf verschiedene Weise ermittelte B-Werte für Helium über den entsprechenden Werten von $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Wie das Diagramm erkennen läßt, zeigen die auf Grund akustischer Messungen ermittelten Werte des zweiten Virialkoeffizienten gute Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten.

Häufig benutzt man auch akustische Messungen in Gasen, um das Verhältnis der spezifischen Wärmen $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ für verschiedene Druck- und Temperaturverhältnisse zu bestimmen [125, 126]. Zweckmäßig schreibt man dann die Schallgeschwindigkeitsgleichung in folgender Form:

$$a^2 = V^2\gamma\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T.$$

Fehlt eine befriedigende Zustandsgleichung, so kann man die isothermischen Werte des Produktes pV benutzen. Mit $(pV)_T = f(p)$ ergibt sich:

$$\gamma = \frac{pV - p\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T}{pV^2} a^2. \tag{3.40}$$

Aus den Werten der isothermischen Kompressibilität und der Schallgeschwindigkeit kann mit Hilfe obiger Formel das Verhältnis der spezifischen Wärmen γ berechnet werden. Das Ergebnis derartiger Berechnungen für Luft, Stickstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drücken ist in Abb. 86 graphisch dargestellt.

In jüngster Zeit hat man akustische Messungen zur Berechnung der spezifischen Wärme von CF_4 herangezogen [127]. Die Dispersionsuntersuchung führte in diesem Fall zu folgendem Ergebnis:

$$a_0 = 178{,}2 \pm 0{,}4 \text{ m/s} \qquad a_\infty = 192{,}2 \pm 0{,}3 \text{ m/s}.$$

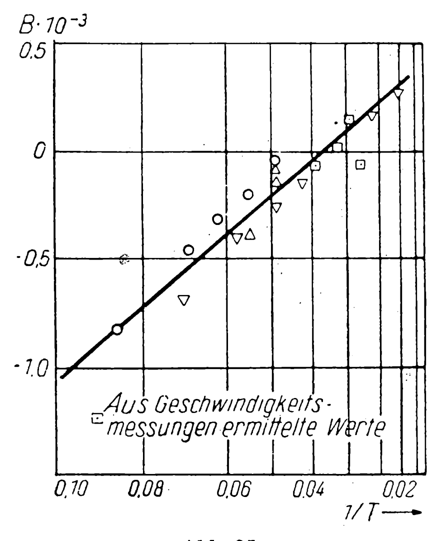


Abb. 85.
Auf verschiedene Weise ermittelte Werte des zweiten Virialkoeffizienten B des Heliums für verschiedene Temperaturen

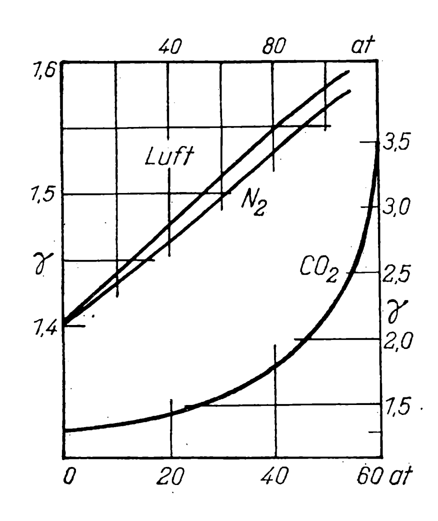


Abb. 86.
Druckabhängigkeit des Verhältnisses der spezifischen Wärmen $\gamma = c_p/c_v$ einiger Gase

Das maximaler Absorption entsprechende Verhältnis der Schallfrequenz zum Druck $\frac{\nu}{p}$ wurde zu 480 ± 10 kHz/at bestimmt. Zur Ermittlung der spezifischen Wärme diente die Beziehung

$$a^2 = \frac{RT}{Mg}\left(1 + R\frac{d}{c}\right),$$

in der

$$g = 1 + \frac{bp}{RT} - \frac{2\,a_{\mathrm{vdW}}\,p}{RT^2}$$

und

$$d = 1 + \frac{a_{\mathrm{vdW}}\,p}{R^2T^2}$$

mit den Konstanten a_{vdW} und b der VAN DER WAALSschen Gasgleichung. Da für CF_4 diese Konstanten nicht bekannt sind, begnügte man sich mit einer Schätzung derselben unter Zugrundelegung der entsprechenden Werte dieser

Konstanten für ähnliche Stoffe und erhielt schließlich folgende Werte der spezifischen Wärmen:

$$c_0 = 13{,}5 \pm 0{,}5 \text{ cal/Mol} \qquad c_\infty = 6{,}0 \pm 0{,}2 \text{ cal/Mol}$$
$$c_i = 7{,}5 \pm 0{,}7 \text{ cal/Mol.}$$

Die auf Grund von Dispersionsmessungen ermittelte Relaxationszeit betrug $\beta = (7{,}8 \pm 0{,}5)\, 10^{-7}$ s.

Zu beachten ist der hohe Wert für c_0, der über dem aus einigen theoretischen Berechnungen folgenden Wert liegt.

Schallgeschwindigkeitsmessungen in Gasgemischen lassen sich mitunter zur Schnellanalyse des betreffenden Gemisches benutzen [128]. Mißt man z. B. die Schallgeschwindigkeit in einem ternären Gemisch von $He—O_2—N_2$ unter gleichzeitiger Bestimmung des Sauerstoffgehalts (auf chemischem Wege), so läßt sich die Zusammensetzung des Gemisches feststellen. Zur Vereinfachung der Rechnung können entsprechende Nomogramme [128] für Gemische verschiedenen Sauerstoffgehalts benutzt werden (s. Abb. 87). Wird die Schall-

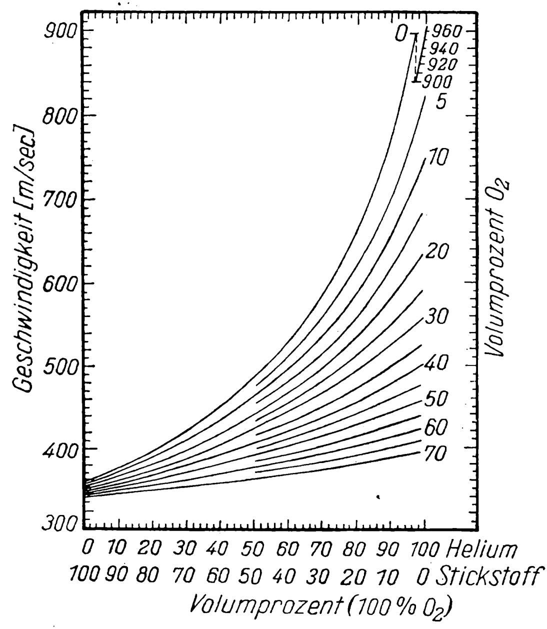


Abb. 87. **Nomogramm zur Bestimmung des He-Gehaltes in einem wasserdampfgesättigten Gemisch $He—O_2—N_2$**

geschwindigkeit mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,5% gemessen, so gestattet das Verfahren, den Heliumgehalt des Gemisches bis auf $\pm$ 1,0% genau zu bestimmen, was in manchen Fällen durchaus ausreichend ist. Die besonderen Vorzüge des Verfahrens liegen in der Einfachheit und Schnelligkeit, mit der die Analyse durchgeführt werden kann.

Wertvolle Hilfe können Ultraschallmessungen bei der Erforschung des Aufbaus der Materie, insbesondere des kritischen Zustandes der Stoffe, erweisen.

Systematische Untersuchungen der Schallausbreitung in CO_2 im kritischen und den daran angrenzenden Gebieten wurden von SPAKOWSKI durchgeführt [35]. Die Ergebnisse der Schallgeschwindigkeitsmessungen für verschiedene Temperaturen sind in Abb. 88 wiedergegeben.

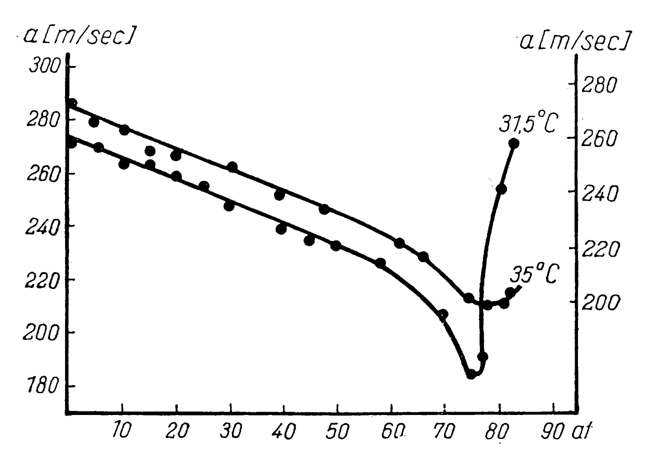


Abb. 88. Druckabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von CO_2 im kritischen Gebiet. Linke Ordinatenachse Schallgeschwindigkeit bei 31,5° C, rechte Ordinatenachse dasselbe für 35° C

Unter Benutzung der von AMAGAT erhaltenen Werte der Kompressibilität von CO_2 berechnete SPAKOWSKI nach Gl. (3.40) das c_p/c_v-Verhältnis. Das Ergebnis der Berechnungen ist in Abb. 89 graphisch dargestellt. Die Kurven des Diagramms gelten für Temperaturen von 20°, 30° und 40° C. Bemerkenswert sind die hohen γ-Werte bei hohem Druck, die wesentlich über dem maximalen γ-Wert liegen, wie er sich mit 1,667 nach der elementaren kinetischen Theorie

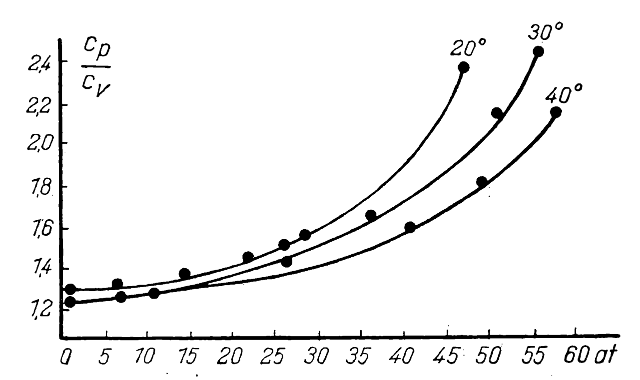


Abb. 89. Druckabhängigkeit des Verhältnisses der spezifischen Wärmen für CO_2 bei verschiedenen Temperaturen

ergibt. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, daß bei höheren Drücken für die Differenz $c_p - c_v$ nicht nur die Arbeit maßgeblich ist, die vom sich ausdehnenden Gas zur Überwindung des Außendrucks geleistet wird, sondern gleichfalls die Arbeit zur Überwindung der VAN DER WAALSschen Kräfte bestimmend ist. Je weiter sich dabei das Gas seinem Zustand nach vom idealen Gas entfernt, desto größer wird die zweite Komponente der Differenz.

Von wesentlichem Interesse ist die Frage der Anzahl der in einem stark komprimierten Gas existierenden Freiheitsgrade. Naheliegend ist die Vermutung, daß bei Annäherung an den kritischen Punkt infolge der stark erhöhten inneren Reibung des Mediums die Rotationsfreiheitsgrade der Moleküle ausfallen. Praktisch erfordert diese Frage zu ihrer Beantwortung eine Bestimmung der spezifischen Wärme des Gases bei konstantem Volumen. Dies kann unter Anwendung der thermodynamischen Beziehung

$$c_p - c_v = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)}{\frac{\partial p}{\partial V}}$$

geschehen, aus der sich mit experimentell bestimmten Werten der Koeffizienten $\frac{\partial V}{\partial T}$ und $\frac{\partial p}{\partial V}$ sowie mit dem durch Ultraschallmessungen gefundenen Wert von γ die Größe c_v berechnen läßt. Es erwies sich, daß die Abhängigkeit der spezifischen Wärme c_v vom Druck in erster Näherung durch eine lineare Funktion der Form

$$c_v = c_{v1} + A\,(p - 1)$$

dargestellt werden kann, in welcher c_{v1} die spezifische Wärme des Gases bei atmosphärischem Druck bedeutet. Die Zunahme der spezifischen Wärme bei steigendem Druck ist zwar gering, jedoch noch genügend groß, um nicht als eventueller Meßfehler gedeutet zu werden. Sie beweist somit, daß bei hohem Druck keine Rotationsfreiheitsgrade ausfallen. Eine Erklärung für die Zunahme der spezifischen Wärme läßt sich geben, wenn man annimmt, daß in einem stark komprimierten Gas quasikristalline, durch Gebiete amorpher Struktur voneinander getrennte Gruppierungen bestehen. Die Existenz derartiger Gruppierungen bei hohen Drücken, die zu einem recht erheblichen Anwachsen der intramolekularen Wechselwirkungen führt, kann als durchaus möglich angesehen werden. Mit steigendem Druck muß die Anzahl solcher Gruppierungen zunehmen, was wiederum ein Ansteigen der spezifischen Wärme zur Folge hat.

SPAKOWSKI versuchte zur Berechnung der Schallgeschwindigkeiten in Kohlenstoffdioxyd im kritischen Gebiet sowohl die VAN DER WAALSsche Gleichung als auch eine kompliziertere Beziehung anzuwenden, die der Temperaturabhängigkeit der Druckkorrektur Rechnung trug. Es erwies sich jedoch, daß beide Gleichungen nur eine qualitative Orientierung erlauben und zur quan-

titativen Beschreibung des Verhaltens von CO_2 im kritischen Gebiet nicht geeignet sind.

Eingehende systematische Untersuchungen des Verhaltens verschiedener Stoffe im kritischen Gebiet hat unter Benutzung von Ultraschallmessungen W. F. Nosdrew [4] angestellt. Er bestimmte die Schallgeschwindigkeit in den (im Gleichgewichtszustand nebeneinander bestehenden) flüssigen und dampfförmigen Phasen verschiedener organischer Flüssigkeiten für weite Temperatur- und Druckgebiete zu beiden Seiten des kritischen Gebiets der betreffenden Stoffe. Das Ergebnis derartiger Messungen für *n*-Hexan ist in Abb. 90 wiedergegeben. Die drei Äste der Kurve entsprechen dem flüssigen Zustand, gesättigtem Dampf und überhitztem Dampf. Bemerkenswert ist das Fehlen einer Unstetigkeit im Verlauf der akustischen Eigenschaften des untersuchten Stoffes im kritischen Punkt.

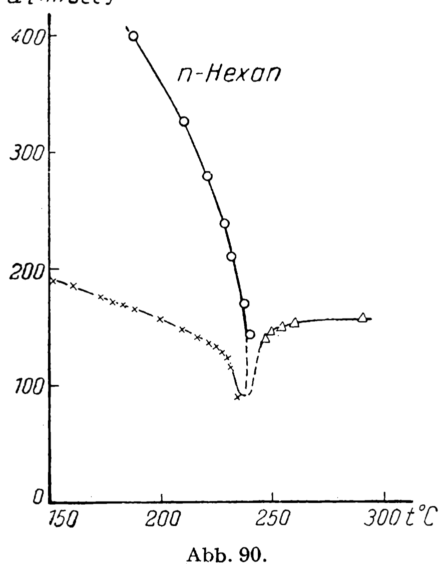


Abb. 90.
Temperaturabhängigkeit der Ultraschall-Geschwindigkeit in *n*-Hexan im kritischen Gebiet. × flüssig, ○ gesättigter Dampf, △ überhitzter Dampf

Auch hier beschreibt die van der Waalssche Gleichung das Verhalten des Stoffes lediglich qualitativ.

S. I. Gribkowa [320] hat die Schallgeschwindigkeiten in Dämpfen von Äthern der aliphatischen Reihe sowie in Gemischen dieser Dämpfe mit Argon gemessen. Es zeigte sich dabei, daß die Schallgeschwindigkeit in diesem Fall mit guter Genauigkeit nach der für ideale Gase gültigen Formel berechnet werden kann. Die gute Übereinstimmung von Versuchsergebnis und theoretischer Berechnung legt den Wunsch nahe, vom Gesichtspunkt der elementaren kinetischen Theorie die Anzahl der Freiheitsgrade verschiedener Äthermoleküle zu berechnen. Man kommt dabei zu dem Ergebnis, daß die für die spezifische Wärme maßgebliche Zahl der Freiheitsgrade i beim Diäthyläther 25, beim Äthylpropyläther 30 und für Dipropyläther 35 beträgt.

Die Äthermoleküle der homologen Reihe $C_mH_{2m+1}\,OC_kH_{2k+1}$ unterscheiden sich von Glied zu Glied der Reihe um je 5 Freiheitsgrade. Die Anzahl der Freiheitsgrade für ein Molekül des $[n+1]$-ten Gliedes dieser Reihe beträgt somit

$$i_{n+1} = i_1 + 5\,n,$$

worin i_1 die Anzahl der Freiheitsgrade eines Moleküls des Anfangsgliedes der

Reihe bedeutet. In entsprechender Weise gilt für die spezifische Wärme

$$\frac{c_{v_{n+1}}}{c_{v_1}} = 1 + \frac{5}{i_1} n = 1 + \frac{1}{3} n,$$

da für Methyläther $i_1 = 15$ ist.

Die so erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit Ergebnissen, die der Verfasser bei Untersuchungen der Viskosität und Wärmeleitfähigkeit der gleichen Äther erzielte [321]. Eine Gegenüberstellung der Werte bringt Tabelle 9.

Tabelle 9

Bezeichnung des Äthers		Verhältnis $\frac{c_{v_{n+1}}}{c_{v_1}}$ in Ätherdämpfen	
		nach akustischen Messungen	aus Messungen der Viskosität und der Wärmeleitfähigkeit
Dimethyläther	(CH_3OCH_3)	1	1
Diäthyläther	($C_2H_5OC_2H_5$)	1,67	1,66; 1,73; 1,71
Äthylpropyläther	($C_2H_5OC_3H_7$)	2,00	2,01; 2,04
Dipropyläther	($C_3H_7OC_3H_7$)	2,33	2,36

Abschließend sei noch bemerkt, daß im Rahmen dieses Kapitels lediglich die hauptsächlichsten und vielversprechendsten Ultraschallverfahren zur Untersuchung gasförmiger Stoffe Beachtung gefunden haben. Die gegenwärtig noch bestehenden Schwierigkeiten in der genauen und zuverlässigen Bestimmung der Ultraschallabsorption in Gasen ließen es gerechtfertigt erscheinen, der Anwendung derartiger Messungen im Rahmen physikalisch-chemischer Untersuchungen weniger Beachtung entgegenzubringen.

Es bleibt zu hoffen, daß mit der Schaffung entsprechender Präzisionsmeßmethoden auch die Bestimmung der Ultraschall-Absorption in Gasen als wichtiges Hilfsmittel der physikalischen Chemie breiteste Anwendung finden wird.

IV. Die Anwendung des Ultraschalls zur Untersuchung von Flüssigkeiten

Zur Frage der Ultraschallausbreitung in Flüssigkeiten liegt eine beträchtliche Anzahl von Arbeiten vor [1, 129—132]. Eine Theorie, die die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in Flüssigkeiten mit deren Zusammensetzung und molekularer Struktur in Zusammenhang bringt, fehlt jedoch. Man benutzt allgemein empirische Methoden, die jeglicher theoretischen Begründung entbehren, und sammelt zunächst experimentelles Material, um auf Grund dessen die Natur dieser empirischen Methoden sowie die Grenzen ihrer Anwendbarkeit kennenzulernen. Dies ist einer der Gründe für die zahlreich erschienenen Veröffentlichungen über Untersuchungen der Schallgeschwindigkeit und -absorption in Flüssigkeiten. Von wesentlicher Bedeutung ist ferner der Umstand, daß Ultraschallmessungen verfahrensmäßig einfach sind und zudem selbst an sehr kleinen Flüssigkeitsmengen vorgenommen werden können. Das zu untersuchende Medium kann dabei praktisch jede beliebige Temperatur besitzen — angefangen von Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunkts [133—135] bis zur kritischen Temperatur [4, 136, 137, 357].

Zu bemerken ist, daß bei der Vielzahl der vorliegenden Angaben häufig eine Diskrepanz zwischen den von verschiedenen Beobachtern auf experimentellem Wege erhaltenen Werten besteht [1]. Die Ursache hierfür ist meist im zu geringen Reinheitsgrad der untersuchten Stoffe und in ungenügender Temperaturkonstanz zu suchen. Bei Versuchen, derartige Werte zur Fundierung irgendeiner physikalischen Theorie heranzuziehen, ist daher die Genauigkeit dieser Werte besonders kritisch zu beurteilen.

Eine ausführliche Übersicht über Schallgeschwindigkeitswerte für Flüssigkeiten bringt I. G. Michailow [1].

Die Schallgeschwindigkeiten in organischen Flüssigkeiten liegen bei 1000 m/s. Eine Ausnahme bilden die organischen Fluorverbindungen, in denen — wie neuere Messungen [138] zeigten — die Schallausbreitung wesentlich langsamer, etwa mit der Schallgeschwindigkeit in Gasen, erfolgt. Die Gründe hierfür sind noch ungeklärt. In Tabelle 10 sind für einige organische Fluorverbindungen Werte der Schallgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen nebst einigen chemisch-physikalischen Kenndaten angegeben.

Die mit * gekennzeichneten Verbindungen stellen Polymere dar. In der letzten Spalte sind die Werte der sogenannten molekularen Schallgeschwindigkeit S angegeben, von der weiter unten noch die Rede sein wird.

Tabelle 10

Stoff	Molekulargewicht	Dichte 60°/4°	Schallgeschwindigkeit [m/s]					S
			20° C	30° C	40° C	50° C	60° C	
Hexadekafluorheptan	388	1,6203	557,8	528,8	500,0	471,8	440,0	1827
Bis (Trifluormethyl) chlorononofluorzyklohexan .	416	1,791	691,8	663,1	635,9	608,6	582,3	1940
Bis (Trifluormethyl) dekafluorzyklohexan. . . .	400	1,746	623,6	593,4	566,8	539,9	573,1	1834
(Trifluormethyl) undekafluorzyklohexan . .	350	1,787	592	—	531	—	477,8	1631
Chlortrifluortoluol*	713	1,885	900,6	876,7	851,9	—	804,0	3516
Chlortrifluortoluol*	886	1,914	926,3	904,4	877,6	853,7	830,8	4352
Chlortrifluortoluol*	911	1,919	934,7	906,7	881,6	858,5	836,4	4473

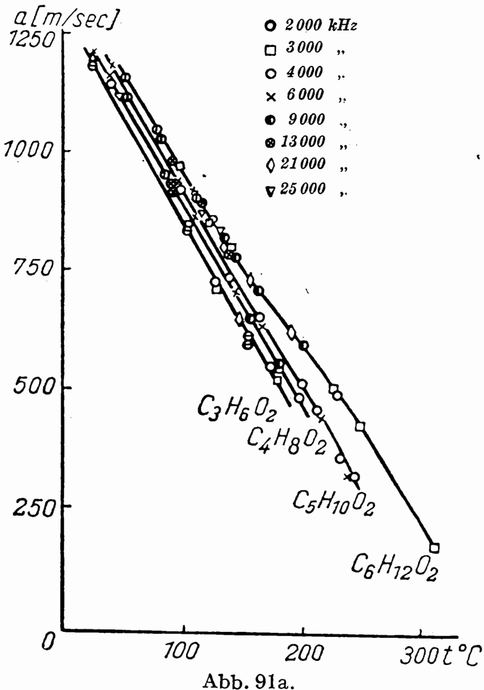


Abb. 91a. Temperaturabhängigkeit der Ultraschall-Geschwindigkeiten in einigen organischen Flüssigkeiten

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, nimmt die Schallgeschwindigkeit mit steigender Temperatur ab. Diese Regel gilt für alle Flüssigkeiten, bis auf Wasser. In letzterem nimmt die Schallgeschwindigkeit zunächst zu, um dann nach Erreichen eines Maximums bei etwa 80° C wieder abzusinken*).

Die Schallgeschwindigkeit nimmt in Flüssigkeiten fast linear mit der Temperatur ab. NOSDREW [4] hat unlängst die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in einem sich von Zimmertemperatur bis zur jeweiligen kritischen Temperatur erstreckenden Bereich auf optischem Wege untersucht, wobei sich die untersuchten Flüssigkeiten unter dem Druck ihrer eigenen gesättigten Dämpfe befanden. Die Ergebnisse dieser eingehenden Untersuchungen sind in Abb. 91a, b und c wiedergegeben. Man erkennt daraus, daß der lineare Temperaturgang der Schallgeschwindigkeit fast bis zur

*) Nach neuesten Messungen [322] bei einer Frequenz von 6,45 MHz hat die Schallgeschwindigkeit im normalen Wasser ein Maximum bei 73,4° (1555,5 m/s). In schwerem Wasser wurde der Höchstwert der Schallgeschwindigkeit mit 1461,1 m/s bei einer Temperatur von 75,1° C gemessen.

kritischen Temperatur erhalten bleibt, und zwar bei den verschiedenartigsten Flüssigkeiten, wie gesättigten Kohlenwasserstoffen, Essigsäureestern, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. Die angeführten Werte folgen der Gleichung

$$a = a_{40}\,(1 - \alpha \Delta T), \tag{4.1}$$

worin a_{40} die Schallgeschwindigkeit bei 40° C, ΔT die Temperaturdifferenz und α eine Konstante bedeuten, deren Werte aus Tabelle 11 zu ersehen sind.

Tabelle 11

Bezeichnung der Flüssigkeit	a_{40}	α	Anwendungsbereich der Gl. (4.1) in °C
Hexan	1164	0,00380	20—250
Heptan	1091	0,00373	20—250
Oktan	1160	0,00336	10—240
Toluol	1420	0,00286	20—240
CCl_4	926	0,00316	50—240
Methylacetat	928	0,00496	90—185
Äthylacetat	946	0,00466	90—200
Butylacetat	1254	0,00294	20—250

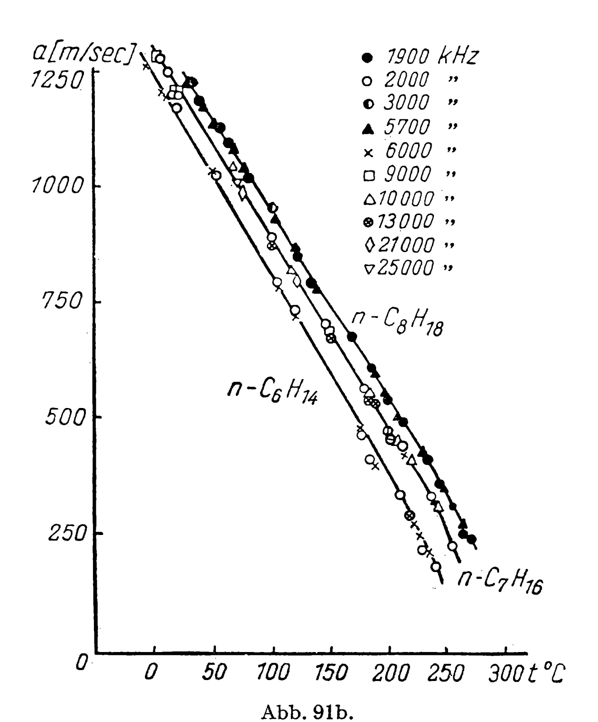


Abb. 91b.
Temperaturabhängigkeit der Ultraschall-Geschwindigkeiten in Kohlenwasserstoffen

Bei Benzol, Chlorbenzol und CCl_4 ist die lineare Temperaturabhängigkeit nur in einem mittleren, von der kritischen Temperatur und vom Schmelzpunkt entfernten Temperaturbereich zu beobachten.

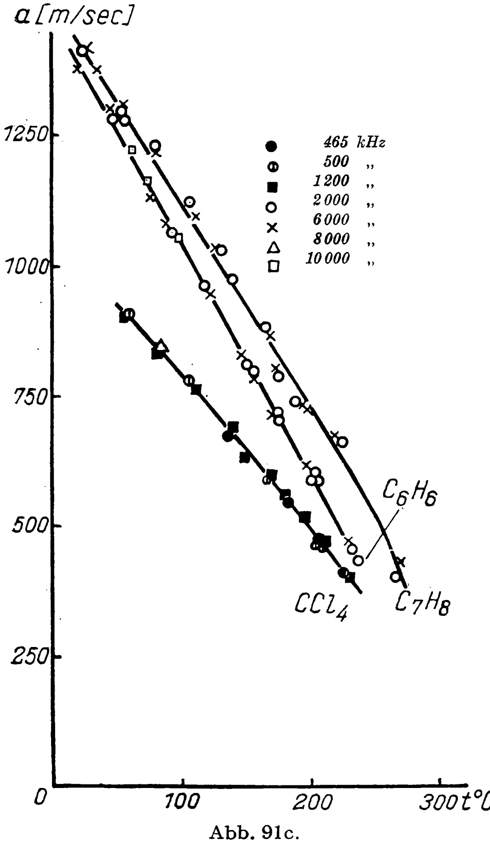


Abb. 91c.
Temperaturabhängigkeit der Ultraschall-Geschwindigkeiten in Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff

Die Messungen erfolgten bei verschiedenen Frequenzen und ergaben zwischen 0,4 und 25 MHz in den angegebenen Temperatur- und Druckbereichen keinerlei Dispersion der Schallgeschwindigkeit in den untersuchten Flüssigkeiten.

Der Umstand, daß die Flüssigkeiten unter dem von ihren eigenen Dämpfen ausgeübten Druck untersucht wurden, ist insofern von Vorteil, als gewöhnlich die verschiedenen physikalisch-chemischen Kenngrößen der Flüssigkeiten ebenfalls bei Gleichgewicht zwischen flüssiger und dampfförmiger Phase bestimmt werden. Dies erleichtert die theoretische Deutung der gewonnenen Ergebnisse. Zu beachten ist allerdings, daß die gemessenen Schallgeschwindigkeitsänderungen nicht nur eine Folge der Temperaturänderung sind, sondern auch durch die hiermit verbundene Dichteänderung verursacht werden. Nicht weniger wichtig ist es daher, Schallgeschwindigkeitsmessungen bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Dichte der untersuchten Flüssigkeit vorzunehmen. Die Ergebnisse derartiger, ebenfalls von Nosdrew an Toluol (normale Flüssigkeit) und Äthylalkohol (assoziierte Flüssigkeit) vorgenommener Messungen [4] zeigen die Abb. 92 und 93.

Eine theoretische Erklärung für die beobachteten Gesetzmäßigkeiten ist noch nicht gegeben worden. Interessant ist, daß mit steigender Temperatur die Schallgeschwindigkeit zunächst abnimmt, um nach Erreichen eines Minimums wieder anzusteigen.

Wir hatten bereits darauf hingewiesen, daß eine einfache lineare Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in der Nähe der kritischen Temperatur nicht mehr besteht [4].

Das gleiche wies S. I. AWDUS auch für Temperaturen in der Nähe des Erstarrungspunktes nach [141]. Die Abweichung vom linearen Verlauf bei Annäherung an den Erstarrungspunkt wurde an Benzol, Nitrobenzol, CCl_4, Chlorbenzol wie auch an einer Reihe von Grenzkohlenwasserstoffen, Acetaten und am n-Butylalkohol beobachtet. Es geht daraus hervor, daß keinesfalls linear in das Temperaturgebiet, das in der Nähe des Erstarrungspunktes liegt, extrapoliert werden darf, wenn die Ausgangswerte aus einem weit hiervon entfernten Temperaturbereich stammen.

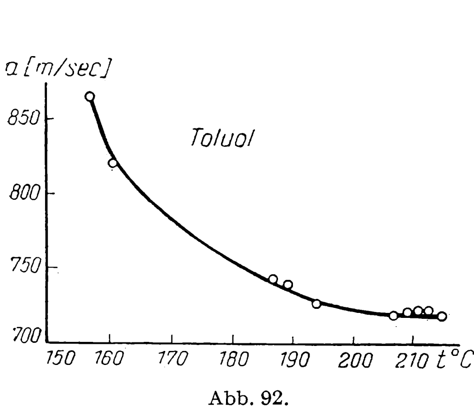


Abb. 92.
Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in Toluol bei konstanter Dichte

Abb. 93.
Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit in Äthylalkohol bei konstanter Dichte

Man benutzt gewöhnlich Schallgeschwindigkeitsmessungen in Flüssigkeiten [139—141], um die adiabatische Kompressibilität β_{ad} der betreffenden Flüssigkeit nach der Formel [6]

$$\beta_{ad} = \frac{1}{a^2 \varrho}$$

zu bestimmen. Hieraus läßt sich weiter — wenn der Wärmeausdehnungskoeffizient α bekannt ist — die isothermische Kompressibilität β_{is} berechnen:

$$\beta_{is} = \beta_{ad} + \frac{T\alpha^2}{\varrho c_p}, \qquad (4.2)$$

womit sich die Möglichkeit einer Berechnung der auf direktem experimentellem Wege nicht bestimmbaren spezifischen Wärme bei konstantem Volumen (c_v) ergibt:

$$c_v = \frac{c_p}{a^2 \beta_{is} \varrho}. \qquad (4.3)$$

Die aus akustischen Messungen zu bestimmenden Kenngrößen β_{ad}, β_{is}, c_v und γ sind für thermodynamische Berechnungen von großer Bedeutung. Die

Temperaturabhängigkeit der Kompressibilität reiner Stoffe ist wiederum von Interesse für weitere physikalisch-chemische Untersuchungen. So haben z. B. PROSOROW und NOSDREW [142] festgestellt, daß die adiabatische Kompressibilität des Wassers ein Minimum bei $\approx 85°$ C besitzt, was bei Untersuchungen der Struktur des Wassers zu berücksichtigen ist. Auch verdient der Umstand Beachtung, daß die bei konstanter Dichte gemessenen adiabatischen Kompressibilitäten vieler reiner Flüssigkeiten bei Temperaturänderung ein Maximum durchlaufen. Abbildung 94 zeigt hierzu den Temperaturgang der adiabatischen Kompressibilität von Äthylalkohol und Toluol bei konstanter Dichte [4].

Man kann die Schallgeschwindigkeit auch berechnen, wenn die Zustandsgleichung des betreffenden Stoffes bekannt ist. Als einfachste auf Flüssigkeiten anwendbare Zustandsgleichung kommt die VAN DER WAALSsche Gleichung in Frage. Da letztere Konstanten enthält, deren physikalischer Sinn leicht erkannt werden kann, dürfte hiermit eine Möglichkeit gegeben sein, die Schallgeschwindigkeit mit den anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten in Zusammenhang zu bringen [143].

Die Ergebnisse derartiger Berechnungen nach der Gleichung

$$a^2 = \gamma R T \frac{V^2}{(V-b)^2} - \frac{2a_{\text{vdW}}}{V} \tag{4.4}$$

sind in den Abb. 95, 96 und 97 (gestrichelte Kurven) für n-Hexan, n-Heptan und Äthylalkohol im Vergleich zu den entsprechenden Versuchswerten (voll ausgezogene Kurven) dargestellt.

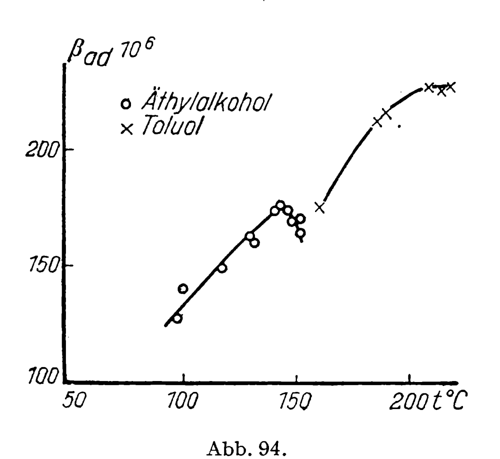


Abb. 94.
Temperaturabhängigkeit der Kompressibilität β_{ad} von Äthylalkohol und Toluol

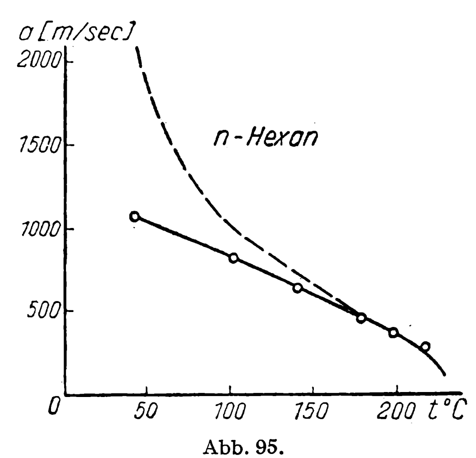


Abb. 95.
Vergleich der nach der VAN DER WAALSschen Gleichung errechneten und experimentell gefundenen Schallgeschwindigkeitswerte in n-Hexan

Für nichtassoziierte Flüssigkeiten, wie Hexan oder Heptan, ergibt die VAN DER WAALSsche Gleichung nur in der Nähe der kritischen Temperatur eine

befriedigende Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten. Dagegen sind bei assoziierten Flüssigkeiten, wie z. B. Äthylalkohol, selbst im unmittelbar an den kritischen Punkt anschließenden Temperaturbereich wesentliche Abweichungen zwischen den errechneten und gemessenen Schallgeschwindigkeitswerten zu erkennen. Dies war im Grund genommen auch zu erwarten, wenn man bedenkt, daß die VAN DER WAALSsche Gleichung den flüssigen Zustand ja nur qualitativ beschreibt.

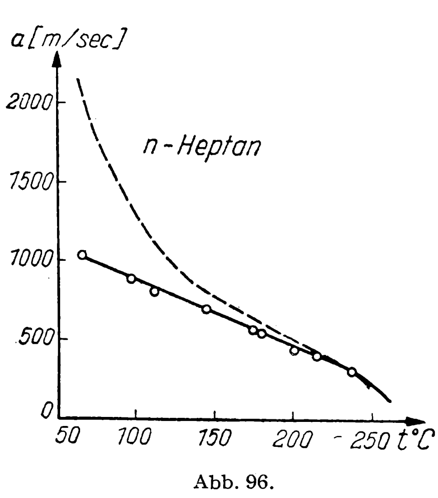


Abb. 96.
Vergleich der nach der VAN DER WAALSschen Gleichung errechneten und experimentell gefundenen Schallgeschwindigkeitswerte in n-Heptan

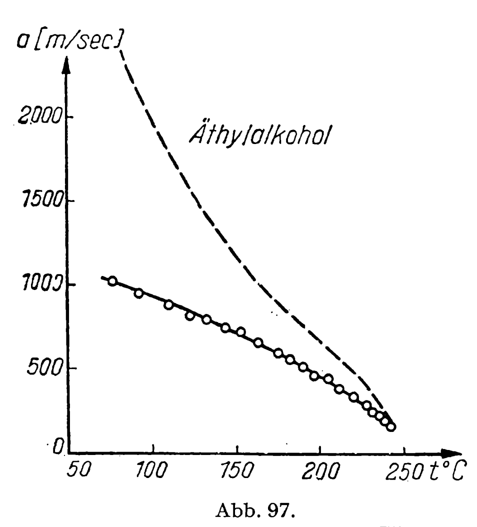


Abb. 97.
Vergleich der nach der VAN DER WAALSschen Gleichung errechneten und experimentell gefundenen Schallgeschwindigkeitswerte in Äthylalkohol

Bessere Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen läßt sich erreichen, wenn man von der Annahme ausgeht, daß die Konstante b eine Funktion des Volumens der Flüssigkeit oder — was dasselbe ist — ihrer Temperatur darstellt. Für die Zulässigkeit dieser Annahme liegen mehrere voneinander unabhängige Begründungen vor [144]. Im einfachsten Fall kann angenommen werden, daß die Größe b eine lineare Funktion der Temperatur, d. h.

$$b = b_{\infty} - k \Delta T$$

ist, worin ΔT die Differenz zwischen kritischer und jeweiliger Versuchstemperatur bedeutet. Man kann so zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kommen.

Weiterhin wurden Versuche unternommen, akustische Messungen zur Bestimmung der Größe von Flüssigkeitsmolekülen heranzuziehen. Es soll in diesem Zusammenhang auf ein in der Literatur besprochenes Verfahren hingewiesen sein, das auf einer irrtümlichen Annahme aufgebaut ist.

In dem Bestreben, die Schallgeschwindigkeit mit den Molekularkonstanten der untersuchten Flüssigkeit in Zusammenhang zu bringen, hat W. SCHAAFFS [145] die Schallgeschwindigkeit unter Zuhilfenahme der VAN DER WAALSschen Gleichung berechnet und den erhaltenen Ausdruck nach b aufgelöst. Da im einfachsten Fall angenommen werden kann, daß die Konstante b eindeutig mit dem Molekülradius r_m durch die Beziehung

$$b = \frac{16}{3} \pi r_m^3 N$$

verknüpft ist, worin N die Anzahl der Moleküle im Mol bedeutet, kommt SCHAAFFS zu folgendem Ausdruck für den Molekülradius:

$$r_m = \sqrt[3]{\frac{3M}{16\pi N\varrho} \left\{ 1 - \frac{RT}{Ma^2} \left[\sqrt{1 + \frac{Ma^2}{RT}} - 1 \right] \right\}}. \tag{4.6}$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Molekülradien kamen den aus kritischem Druck und kritischer Temperatur bestimmten Werten recht nahe, was jedoch als reiner Zufall zu betrachten ist, da die ganze Berechnung auf einem Irrtum beruht. Der Hauptfehler der Rechnung besteht darin, daß SCHAAFFS die zur Ermittlung der Ableitung $\frac{\partial p}{\partial \varrho}$ erforderliche Differentiation der VAN DER WAALSschen Gleichung unter der Voraussetzung konstanter Temperatur durchgeführt hat, was gleichbedeutend ist mit der Annahme, daß die Schallausbreitung einen isothermischen Vorgang darstellt. Diese Annahme ist in indirekter Form auch in obiger Gleichung für r_m enthalten.

Die Ungenauigkeit der Gleichung (4.6) ist am besten aus folgender Berechnung zu ersehen:

Als Funktion der Schallgeschwindigkeit tritt in der Gl. (4.6) der zweite Summand des in geschweiften Klammern stehenden Ausdruckes auf. Schätzt man die Bedeutung ab, die diesem Summanden bei der Berechnung des Molekülradius zukommt, so erweist sich, daß er nur etwa 5% der zu ermittelnden Größe ausmacht. Läßt man ihn überhaupt aus der Gleichung heraus, d. h., berechnet man r_m, ohne dazu Schallgeschwindigkeitswerte heranzuziehen, so ergibt sich — wie aus Tabelle 12 zu ersehen ist — eine noch bessere Übereinstimmung der errechneten Werte mit den aus kritischem Druck und kritischer Temperatur ermittelten Werten.

Tabelle 12

Stoff	r_m (nach SCHAAFFS)	r_m (aus krit. Daten)	r_m bei $\frac{RT}{Ma^2}\left(\sqrt{1+\frac{Ma^2}{RT}}-1\right)=0$
Hexan	2,237	2,343	2,35
Methylalkohol . .	1,476	1,870	1,58
Chlorbenzol . . .	2,08	2,43	2,16
Azeton.	2,05	2,37	2,15

In einigen Fällen läßt sich die beträchtliche Diskrepanz zwischen den nach der VAN DER WAALSschen Gleichung berechneten und den experimentell ermittelten Werten der Schallgeschwindigkeit durch den Einfluß einer Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle erklären. Dies trifft insbesondere für Äthylalkohol zu, da eine Reihe voneinander unabhängiger Überlegungen für die Existenz einer molekularen Assoziation in dieser Flüssigkeit spricht. Zur Erfassung der Assoziation läßt sich die VAN DER WAALSsche Gleichung in etwas abgewandelter Form benutzen:

$$\left[p + \frac{a\,(1-\beta x)^2}{V^2}\right](V-b) = RT\left(1 - \frac{n-1}{n}x\right), \tag{4.7}$$

worin n die Anzahl der Moleküle im assoziierten Verband, x den Assoziationsgrad und β eine Konstante bedeuten.

Durch Anwendung der von PREDWODITELEW angegebenen Methode [93] kommt man nach einigen Vereinfachungen [4] zu folgendem Ausdruck für die Geschwindigkeit der Schallausbreitung:

$$a = \sqrt{\frac{pV^2}{V-b}\gamma'_x - 2a_{\mathrm{vdW}}\,\varrho\,(1-\beta x)^2}, \tag{4.8}$$

worin a_{vdW} die Konstante der VAN DER WAALSschen Gleichung und ϱ die Dichte bedeuten, während

$$\gamma'_x = \left[1 + \frac{R\,(1-\beta x)}{c_v}\right] = \left[1 + \frac{R_x}{c_v}\right]$$

ist.

Man kann nun mit Gl. (4.8) versuchen, aus den Ergebnissen akustischer Messungen den molekularen Assoziationsgrad zu bestimmen. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß die Überlegungen, die zur Gl. (4.8) führten, bei Gasen bzw. Dämpfen der Wirklichkeit wesentlich näher kommen als bei Flüssigkeiten, für die die VAN DER WAALSsche Gleichung ohnehin — unabhängig von einer eventuellen Assoziation der Flüssigkeit — schlechtere Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt.

Eine weitere Richtung, in der Ultraschallmessungen für physikalisch-chemische Forschungszwecke angewandt werden können, sei im folgenden dargelegt.

Wie aus der Thermodynamik bekannt ist, besteht zwischen der adiabatischen Kompressibilität β_{ad} eines Stoffes und seiner inneren Energie U ein eindeutiger Zusammenhang:

$$\frac{1}{\beta_{ad}} = V_0 \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}, \tag{4.9}$$

wobei V das Volumen bedeutet.

Wählt man nun als Ausgangshypothese die erstmalig von BRILLOUIN [146] gegebene und im folgenden von vielen anderen Forschern [147] benutzte Definition des flüssigen Zustandes, wonach eine Flüssigkeit sich von dem ent-

sprechenden festen Körper durch das Fehlen des Schubmoduls unterscheidet, so kann man sich den Ausbreitungsvorgang einer ebenen Welle in einer Flüssigkeit so vorstellen, als ob sich die Welle gewissermaßen entlang eines eindimensionalen Kristalls ausbreitet. Die Schallgeschwindigkeit erscheint dann als Funktion der Dichte der Flüssigkeit sowie der Größen, die das Kraftfeld der Moleküle bestimmen [148].

Nimmt man an, daß als innere Energie einer Flüssigkeit hauptsächlich die potentielle Wechselwirkungsenergie der Moleküle in Frage kommt, und beschränkt man sich bei deren Berechnung auf die zwischen unmittelbar benachbarten Molekülen auftretende Wechselwirkung, ohne die weiter entfernten Moleküle zu berücksichtigen, so ergibt sich für die Schallgeschwindigkeit folgender Ausdruck:

$$a = \sqrt{\frac{\varphi''(r)}{r \cdot \varrho}}, \tag{4.10}$$

in welchem r den Molekülabstand, ϱ die Dichte der Flüssigkeit und $\varphi''(r)$ die zweite Ableitung von $\varphi(r)$ nach r bedeuten [$\varphi(r)$ ist hierbei die potentielle Wechselwirkungsenergie zweier benachbarter Moleküle, dargestellt als Funktion ihrer Entfernung voneinander].

Gewöhnlich wird die potentielle Wechselwirkungsenergie als Summe zweier Anteile dargestellt, von denen der eine die Energie der Anziehungs-, der andere die Energie der Abstoßungskräfte wiedergibt. Der erste Anteil ist gleich $\mu\, r^{-m}$, worin μ und m zwei Konstanten bedeuten; der zweite, die Abstoßungskräfte berücksichtigende Anteil läßt sich durch den Ausdruck $R(r)\, e^{-r/\varrho}$ angeben, worin $R(r)$ ein aus positiven und negativen Potenzen des Molekülabstandes r bestehendes Polynom ist, während ϱ eine Konstante der jeweiligen Molekülart bedeutet. In erster Annäherung [149] ersetzt man das Polynom durch eine konstante Größe P, was für die Wechselwirkungsenergie den Ausdruck $Pe^{-r/\varrho}$ ergibt. Jedoch ist auch dieser angenähert gültige Ausdruck für verschiedene mathematische Operationen noch zu unbequem. Man benutzt daher für die Abstoßungsenergie einen noch einfacheren Ausdruck der Form $\lambda\, r^{-n}$ (hierin bedeutet λ eine Konstante). Es ergibt sich somit für die potentielle Wechselwirkungsenergie der Moleküle $\varphi(r)$ die Beziehung

$$\varphi(r) = -\mu r^{-m} + \lambda r^{-n}. \tag{4.11}$$

Obwohl Gl. (4.11) nur als bewußt grobe Näherungsformel zu betrachten ist, ergibt sie doch in vielen Fällen durchaus zufriedenstellende Ergebnisse.

Die Gleichung (4.11) enthält vier Konstanten: λ, μ, m und n. Die letzten beiden Konstanten — m und n — können in gewissem Grade willkürlich gewählt werden, da sich befriedigende Ergebnisse mit verschiedenen Wertekombinationen für m und n ergeben. Mit $n = 12$ und $m = 8$ hat Lennard-Jones [150] die Konstanten λ und μ für Helium, Argon, Wasserstoff und Stickstoff berechnet.

In Anbetracht des besonderen Interesses, das der Möglichkeit zukommt, die Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten aus den Zahlenwerten der Wechselwirkungskonstanten zu bestimmen, wurde eine Überprüfung der nach Gl. (4.10) ermittelten Schallgeschwindigkeitswerte durch Vergleich derselben mit entsprechenden Versuchsergebnissen vorgenommen.

Die Nachprüfung erfolgte zunächst an flüssigem Stickstoff, Wasserstoff und Helium [148]. Von wesentlicher Bedeutung ist bei derartigen Berechnungen die mittlere Größe des Abstandes zwischen zwei einander am nächsten liegenden Molekülen, wofür einige Annahmen hinsichtlich der Struktur der betreffenden Flüssigkeit zu machen sind. So wurde im zitierten Fall angenommen, daß die Elementarteilchen einfacher Flüssigkeiten ein kubisches flächenzentriertes Gitter bilden. Eine Gegenüberstellung der nach Gl. (4.10) berechneten Werte mit den experimentell gefundenen gibt für flüssigen Stickstoff die Tabelle 13. Die Angabe von je zwei Werten in der Spalte der Schallgeschwindigkeiten ist durch die unterschiedlichen im Schrifttum angegebenen Dichtewerte des flüssigen Stickstoffs bedingt.

Tabelle 13

Temperatur [° K]	Schallgeschwindigkeit [m/s]	
	errechnet	beobachtet
76	841—826	869
74	878—861	889
72	910—894	909
70	952—929	929

Berücksichtigt man die Besonderheiten einer derartigen Gegenüberstellung, so ist die Übereinstimmung von Theorie und Experiment doch als befriedigend zu bezeichnen. Für flüssigen Wasserstoff bei 20,3° K ergab die Rechnung eine Schallgeschwindigkeit von $a_{rech} = 1006$ m/s, die dem experimentell gefundenen Wert a_{exp} von 1127 m/s recht nahe kommt.

Für flüssiges Helium bei 4° K betragen die entsprechenden Werte: $a_{rech} = 270$ m/s und $a_{exp} = 255$ m/s.

Vor verhältnismäßig kurzer Zeit hat JAFFE [151] die Konstanten der Gleichung (4.11) für eine Reihe von Flüssigkeiten berechnet. Gleichzeitig wurden dabei die effektiven Molekülabstände in den betreffenden Flüssigkeiten am Siedepunkt berechnet. Dadurch ergab sich die Möglichkeit, an Hand der Gl. (4.10) die Schallgeschwindigkeit in diesen Flüssigkeiten bei Siedetemperatur zu bestimmen. Die Tabelle 14 bringt wiederum eine Gegenüberstellung von errechneten und experimentell bestimmten Werten.

Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist als befriedigend anzusehen; der Umstand, daß die errechneten Werte allgemein unter den Meßwerten liegen, dürfte durch die Vernachlässigung der kinetischen Energie der Moleküle bei der Berechnung der inneren Energie zu erklären sein.

Tabelle 14

Stoff	Schallgeschwindigkeit [m/s]	
	berechnet	gemessen
Azeton	1009	1032
Schwefelkohlenstoff	961	1074
Chloroform	711	860
Tetrachlorkohlenstoff	616	750
Äthyläther	869	934
Benzol	842	1030
Wasser	1466	1550

Es ist anzunehmen, daß Ultraschallmessungen in Flüssigkeiten weitgehend bei der Erforschung der Molekül-Kraftfelder Anwendung finden werden.

Nach entsprechender Präzisierung des Rechenverfahrens wird man die die potentielle Energie der intermolekularen Wechselwirkungen widerspiegelnden Konstanten der Gleichung (4.11) auf Grund akustischer Messungen berechnen können.

RAO [152] hat 1940 eine empirische Regel angegeben, derzufolge das Produkt aus Molekülvolumen und Kubikwurzel der Schallgeschwindigkeit eine von der Temperatur unabhängige Größe, die sogenannte molekulare Schallgeschwindigkeit S, ergibt:

$$a^{\frac{1}{3}} \frac{M}{\varrho} = S. \tag{4.12}$$

Hierin bedeuten M das Molekulargewicht, ϱ die Dichte und a die Schallgeschwindigkeit. Als Grundlage für diese Regel diente die annähernd konstante Größe des Verhältnisses der Temperaturkoeffizienten von Schallgeschwindigkeit und Volumen. Man fand, daß für alle untersuchten Flüssigkeiten das Verhältnis

$$\frac{\frac{1}{a}\frac{da}{dT}}{\frac{1}{V}\frac{dV}{dT}} = -3 \tag{4.13}$$

beträgt, woraus unmittelbar Gl. (4.12) folgt.

Bis in die jüngste Zeit existierte für diese Formel keine theoretische Begründung, jedoch bestätigte die Nachprüfung auf Grund sehr umfangreicher Versuchsergebnisse die Gültigkeit der Regel [141, 153—155]. In einigen Fällen — insbesondere bei Wasser — wurde festgestellt, daß die molekulare Schallgeschwindigkeit bei Temperaturänderung sich ebenfalls etwas ändert. Es wurde in diesem Zusammenhang die Vermutung ausgesprochen, daß die Abweichungen von der RAOschen Regel durch eine mit der Temperaturänderung verbundene Änderung der Assoziation der entsprechenden Stoffe in ihrer flüssigen Phase bedingt sind [156].

Die Tatsache, daß die molekulare Schallgeschwindigkeit gewissermaßen einen allgemeinen Zusammenhang im Verhalten der Schallgeschwindigkeiten aller Flüssigkeiten aufzeigt, ließ dieser Größe allgemeine Beachtung zukommen. Man stellte fest [153, 157, 158], daß S additive Eigenschaften besitzt, in ähnlicher Weise, wie dies bei der Molekularrefraktion, dem Parachor, der VAN DER WAALSschen Konstanten b und einer Reihe anderer Größen der Fall ist. Zur Veranschaulichung möge Abb. 98 dienen, in der die S-Werte für Glieder verschiedener homologer Reihen über dem Molekulargewicht dargestellt sind. Die Abhängigkeit der Größe S vom Molekulargewicht läßt sich durch die Gleichung

$$S = \alpha M + \beta \qquad (4.14)$$

darstellen, in der α und β zwei für die jeweilige homologe Reihe konstante Größen und M das Molekulargewicht bedeuten. Aus Tabelle 15 sind die Werte von α und β für einige homologe Reihen zu ersehen.

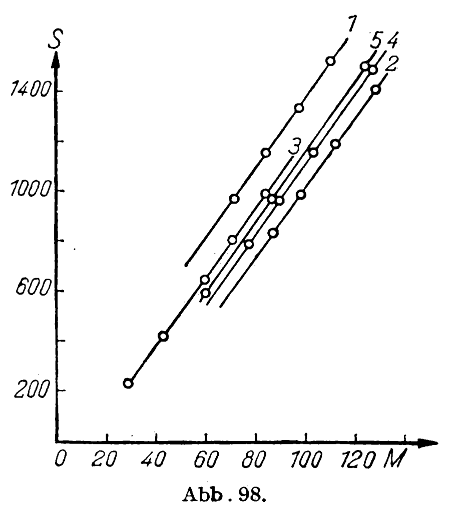


Abb. 98. Abhängigkeit der molekularen Schallgeschwindigkeit S vom Molekulargewicht M verschiedener Stoffe: *1* Paraffine; *2* Ester der Essigsäure; *3* einwertige Alkohole; *4* aromatische Kohlenwasserstoffe; *5* Ketone

Tabelle 15

Homologe Reihe	α	β
Gesättigte Kohlenwasserstoffe . .	13,97	+155
Essigsäureester	14,01	—206
Aromatische Kohlenwasserstoffe .	14,02	—120
Ketone	13,99	— 48
Einwertige Alkohole	14,00	— 32

Aus den geschilderten Überlegungen heraus war es möglich, den Atomen der einzelnen Elemente bestimmte Werte der molekularen Schallgeschwindigkeit zuzuschreiben und den S-Wert des jeweiligen Stoffes dann durch Addition der entsprechenden atomaren S-Werte unter Zugrundelegung der chemischen Formel des Stoffes zu ermitteln. In Tabelle 16 sind die atomaren S-Werte einiger verbreiteter Elemente aufgeführt.

Für eine CH_2-Gruppe beträgt S somit 195. Genauere Messungen ergaben in letzter Zeit [162, 155, 373] für die CH_2-Gruppe einen Wert von ≈ 190.

Zu bemerken ist, daß der lineare Zusammenhang zwischen S und dem Molekulargewicht M auch bei flüssigen Polymeren zu beobachten ist [162].

Tabelle 16

Element	Atomarer Wert der molekularen Schallgeschwindigkeit
C	10
H	92,5
O	74
Cl	227
Br	245

Desgleichen wurde festgestellt, daß die molekulare Schallgeschwindigkeit eine konstitutionelle Eigenschaft darstellt und deshalb als additive Funktion der in der jeweiligen Verbindung vorliegenden Bindungen berechnet werden kann [157]. Die S-Werte verschiedener Bindungen sind in Tabelle 17 zusammengestellt [159—161].

Tabelle 17

Bindung	Zugehöriger Wert der mol. Schall-geschwindigkeit	Bindung	Zugehöriger Wert der mol. Schall-geschwindigkeit
C—H	95,2	C—N	20,7
C—C	4,25	C=N	145
C—O	34,5	C—S	99,5
O—H	99,0	Ti—Cl	276
C—Cl	230—236	Ge—Cl	265
C=C	129	Sn—Cl	273
C=O	186	P—Br	307
Si—Cl	266	As—Cl	295
P—Cl	277	Sb—Cl	249
P=O	85	C—Si	35,4
C—O (Ester)	44,5	Si=O	61,5
N—H	90,7		

Aus den Bindungs-S-Werten läßt sich in guter Übereinstimmung mit dem Experiment die molekulare Schallgeschwindigkeit organischer Verbindungen unter Zugrundelegung der jeweiligen Strukturformel berechnen. So gilt z. B. für die gesättigten Kohlenwasserstoffe:

$$S = (n - 1)\,[\mathrm{C} - \mathrm{C}] + (2n + 2)\,[\mathrm{C} - \mathrm{H}].$$

Wenngleich auch der Fehler, der sich bei derartigen Berechnungen der molekularen Schallgeschwindigkeit einer Bindung gegenüber dem experimentell ermittelten S-Wert ergibt, gewöhnlich nicht mehr als einige Prozent beträgt, so darf doch eine gewisse Abhängigkeit des S-Wertes auch vom Charakter des jeweiligen Moleküls als ganzem nicht übersehen werden. In anschaulicher Weise geht dies aus den unterschiedlichen S-Werten für das Cl-Atom bzw. die C—Cl-Bindung in verschiedenen Verbindungen hervor, die

in Tabelle 18 zusammengestellt sind [163]. Man erkennt daraus, daß in Extremfällen die Schwankung des atomaren S-Wertes bis zu 18% und die des Bindungs-S-Wertes bis zu 10% betragen kann.

Tabelle 18

Verbindung	Atomarer S-Wert des Cl	S-Wert der Bindung C—Cl
CCl_4	233,6	236,1
Chloroform	233,6	236,0
Chlorbenzol	259,5	236,2
n-Butylchlorid	220,5	223,4
Tetrachloräthan	226,0	228,6
Äthylenchlorid	226,8	229,4
Propylenchlorid	221,4	224,2
Orthochlortoluol	234,5	211,6
Parachlortoluol	246,5	223,6

Die beschriebenen Eigenschaften der molekularen Schallgeschwindigkeit lassen diese Größe sehr wertvoll für die verschiedensten chemisch-physikalischen Untersuchungen erscheinen. Ihr konstitutioneller Charakter ermöglicht es, durch Ultraschallmessungen zu einer Bestätigung der Strukturformeln organischer Verbindungen zu kommen.

Für die Glieder einer homologen Reihe besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der molekularen Schallgeschwindigkeit und den übrigen additiven Eigenschaften des Stoffes, wie Parachor, Konstante b der VAN DER WAALSschen Gleichung, molekularer Magnetorotation, kritischem Volumen und anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften [158].

Die lineare Abhängigkeit zwischen Parachor P und molekularer Schallgeschwindigkeit S ist für die einzelnen Glieder einer homologen Reihe gut erfüllt, wie dies aus Abb. 99 hervorgeht, in der der Parachor P als Ordinate über der molekularen Schallgeschwindigkeit S dargestellt ist.

Erfahrungsmäßig wurde festgestellt [158], daß der Siedepunkt eines Stoffes eine lineare Funktion des Logarithmus von S darstellt:

$$t_s = A + B \lg S. \tag{4.15}$$

Im Bereich der jeweiligen homologen Reihe besitzen die Größen A und B konstante Werte. Abweichungen sind — wie aus Abb. 100 hervorgeht — bei assoziierten Flüssigkeiten zu beobachten.

WEISSLER schlägt vor [156], die Abweichungen von der RAOschen Beziehung zur Bestimmung des Assoziationsgrades von Flüssigkeiten zu benutzen. Als relatives Assoziationsmaß soll dabei die Größe

$$\frac{a_0^{\frac{1}{3}}/\varrho_0}{a_t^{\frac{1}{3}}/\varrho_t} = S_{rel} \tag{4.16}$$

dienen, wobei a_0 und ϱ_0 Schallgeschwindigkeit und Dichte bei einer bestimmten Bezugstemperatur, z. B. 0° C, bedeuten, während a_t und ϱ_t die gleichen Größen bei der jeweiligen Versuchstemperatur t darstellen.

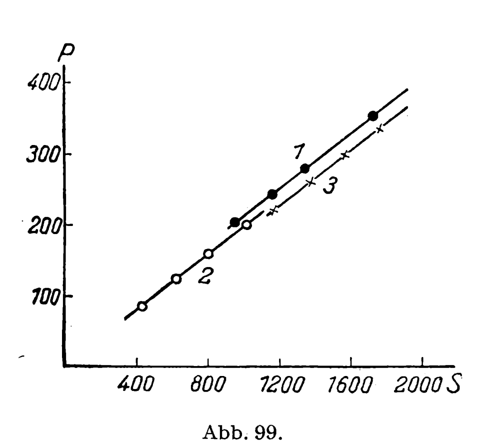


Abb. 99.
Zusammenhang zwischen molekularer Schallgeschwindigkeit S und Parachor P verschiedener Verbindungen: *1* aromatische Kohlenwasserstoffe; *2* einwertige Alkohole; *3* Paraffine

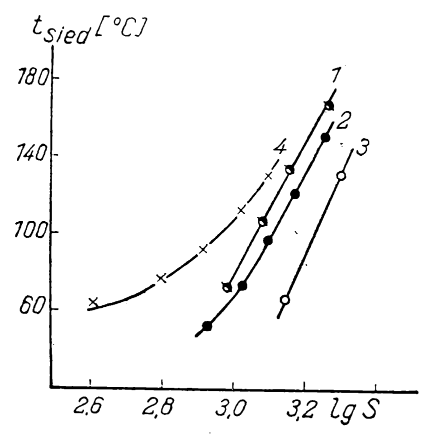


Abb. 100.
Zusammenhang zwischen molekularer Schallgeschwindigkeit und Siedepunkt verschiedener organischer Verbindungen: *1* aromatische Kohlenwasserstoffe; *2* Ester der Essigsäure; *3* Paraffine; *4* einwertige Alkohole

Abb. 101 zeigt die Temperaturabhängigkeit der relativen Assoziation einiger Stoffe, wobei der Wert von S_{rel} bei 0° C gleich 1,00 gesetzt ist. Für Wasser ergibt das Diagramm bei Erwärmung bis auf 100° C eine Abnahme der Absorption um 7,2% des bei 0° C geltenden Wertes.

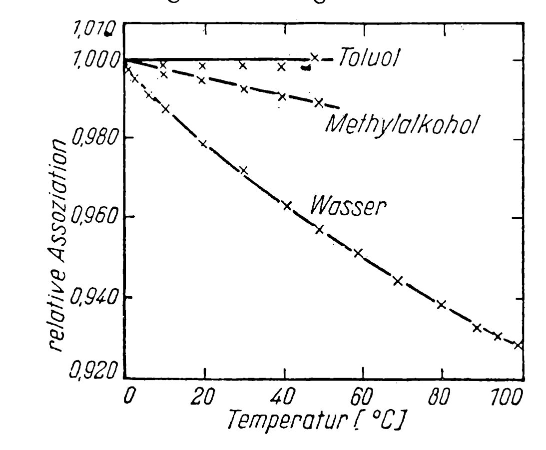


Abb. 101.
Temperaturabhängigkeit der relativen Assoziation von Flüssigkeiten

Untersuchungen der Assoziation von Wasser auf der Grundlage der RAMAN-Streuspektren ergaben bei den gleichen Temperaturbedingungen eine Assoziationsänderung um 13,2%. Für die Unterschiedlichkeit der beiden Ergebnisse dürfte der Umstand verantwortlich sein, daß bei der Untersuchung der RAMAN-Spektren Komplexe mit einer Lebensdauer von 10^{-14} s erfaßt werden, während die Ultraschallmethode nur solche Komplexe erfaßt, deren Lebensdauer mehr als 10^{-6} s beträgt. Durch Kombination beider Unter-

suchungsarten ergibt sich die Möglichkeit, die Lebensdauerverteilung der Molekülkomplexe zu ermitteln. Man bestimmte auf diesem Wege [133, 164] auch die relative Assoziation verflüssigter Gase, wie Ar, CH_4, H_2, He u. a.

Empirisch wurde fernerhin festgestellt [165], daß in geschmolzenen oder in Lösung befindlichen hochmolekularen Stoffen das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit zur Dichte des betreffenden Stoffes einerseits mit dem Molekulargewicht und andererseits mit dem „Grade der Verzweigtheit" des Moleküls, d. h. seiner Struktur, in Zusammenhang steht. Hieraus folgt, daß die spezifischen Werte der molekularen Schallgeschwindigkeit im Fall verzweigter Moleküle einer Korrektur bedürfen. Letzterer Umstand spricht für eine Anwendung von den einzelnen Radikalen zugeordneten S-Werten. Nachstehend seien einige solcher S-Werte angegeben:

$$-CH_3 = 282; \quad -\overset{|}{C}H_2 = 192; \quad -\overset{|}{\underset{|}{C}}H = 90; \quad -\overset{|}{\underset{|}{C}}- = -10;$$

$$-C_6H_5 = 870; \quad -O-(\text{Ester}) = 65; \quad -\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{|}{O} = 260.$$

Zu erwähnen ist, daß die genannten S-Werte sich je nach Stellung des Radikals etwas ändern können. Bei Anordnung in einem Seitenzweig des Moleküls wird z. B. der S-Wert von CH_3 um 12, und der S-Wert von C_6H_5 um 20 Einheiten kleiner. Es ist daher mitunter möglich, aus Ultraschallmessungen auf die Struktur des jeweiligen Moleküls zu schließen.

Wie von I. G. Michailow und A. M. Nishin [162] nachgewiesen wurde, weichen die molekularen Schallgeschwindigkeiten in normalen und in Iso-Verbindungen etwas voneinander ab. So beträgt z. B. im normalen Butylalkohol $S = 985$, im Isobutylalkohol ist dagegen $S = 977$; für Dimethylpropylcarbinol beträgt $S = 1341$, während bei Dimethylisopropylcarbinol $S = 1331$ ist.

Beachtenswert ist auch der Umstand, daß der S-Wert von CH_2 in Polymeren mit zunehmender Polymerisation abnimmt, wie dies aus folgendem Beispiel hervorgeht:

Diisobutylen	$S = 1619$;	$S_{CH_2} = 185$
Triisobutylen	$S = 2359$;	$S_{CH_2} = 178$
Tetraisobutylen	$S = 3074$;	$S_{CH_2} = 173$
Pentaisobutylen	$S = 3766$;	

Nimmt man $S_{CH_2} = 190$ an, so läßt sich die zu beobachtende Depression dem Einfluß konstitutioneller Faktoren zuschreiben, und zwar der Bildung zyklischer Strukturen, Doppelbindungen u. a.

Wie schon erwähnt, ist die Raosche Beziehung in ihrem physikalischen Wesen noch nicht geklärt. Von unzweifelhaftem Interesse ist daher ein Ver-

such, diese Beziehung auf der Grundlage des Theorems der korrespondierenden Zustände*) abzuleiten [4].

Bekanntlich ergibt das Theorem der korrespondierenden Zustände (Th. k. Z.), auf Flüssigkeiten angewandt, keine quantitativ befriedigenden Resultate. SURDIN [166] zeigte, daß eine quantitativ bessere Übereinstimmung mit der Theorie dann zu beobachten ist, wenn als reduzierte Temperatur die Größe $\Theta' = \frac{T - T_{sch}}{T_k - T_{sch}}$ benutzt wird, worin T die jeweilige Versuchstemperatur, T_{sch} die Schmelztemperatur des betreffenden Stoffes und T_k seine kritische Temperatur darstellen. Als Maßeinheit der verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Flüssigkeiten wird in diesem Fall eine Größe gewählt, die die jeweilige Eigenschaft der zu untersuchenden Flüssigkeit am Schmelzpunkt

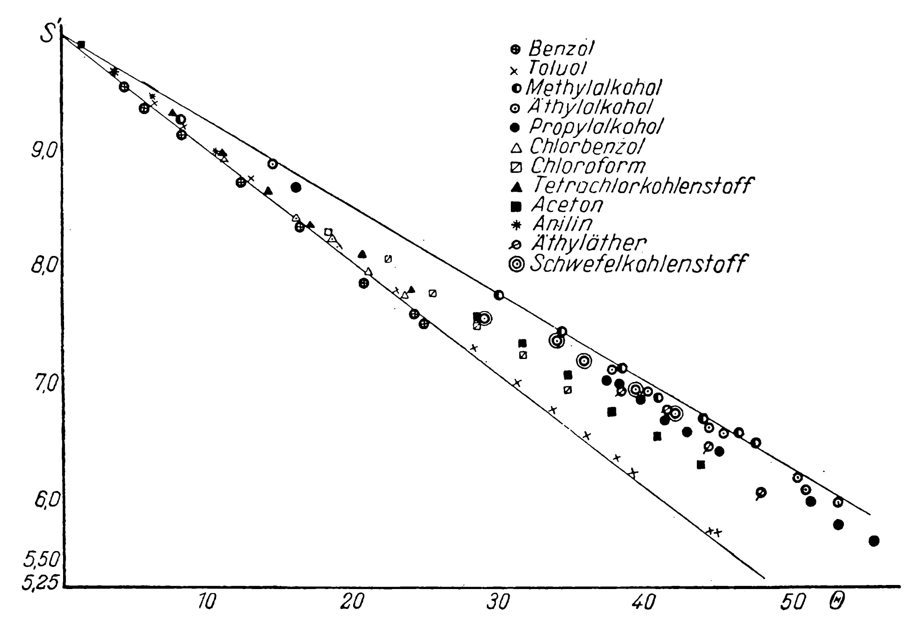


Abb. 102. Abhängigkeit der reduzierten Schallgeschwindigkeit S verschiedener organischer Flüssigkeiten von der reduzierten Temperatur

kennzeichnet. Es wurde gezeigt, daß dann die Abhängigkeit einer Eigenschaft der Flüssigkeit von der reduzierten Temperatur für recht verschiedenartige Stoffe durch ein und dieselbe, für die betreffende Eigenschaft charakteristische Kurve dargestellt werden kann. Dies gilt für viele Eigenschaften. Eine entsprechende graphische Darstellung zeigt Abb. 102, und zwar für die reduzierte Schallgeschwindigkeit. Letztere ist auf der Ordinatenachse als Verhältnis der

---

*) Definition des Theorems der korrespondierenden Zustände, s. z. B. W. H. WESTPHAL, Physikalisches Wörterbuch, Springer-Verlag 1952, S. 719. (Anmerkung des Übersetzers.)

Schallgeschwindigkeiten bei der jeweiligen Versuchstemperatur und der Schmelztemperatur aufgetragen, während in Abszissenrichtung die entsprechenden Werte der reduzierten Temperatur Θ aufgetragen sind. Man erkennt, daß bei dieser Darstellung alle Punkte von zwei Geraden eingeschlossen werden, die einen verhältnismäßig kleinen Winkel miteinander bilden.

Aus der Vorstellung heraus, daß die Schallgeschwindigkeit in einer Flüssigkeit als Summe zweier Geschwindigkeiten aufzufassen ist, von denen die eine durch die potentielle Wechselwirkung der Moleküle, die andere durch deren translatorische Wärmebewegung bedingt ist, läßt sich für eine überschlägliche Rechnung annehmen, daß der zweite Summand bei der Schmelztemperatur zunächst gleich Null ist und dann mit der Quadratwurzel aus der Temperatur ansteigt, um bei der kritischen Temperatur gleich $\sqrt{\frac{RT}{M}\gamma}$ zu werden. Setzt man in grober Näherung $\gamma = 1$ und trennt nun den ersten Summanden der Schallgeschwindigkeit ab, so ergibt sich das in Abb. 103 dargestellte Bild. Wie daraus zu ersehen ist, liegen die Schallgeschwindigkeiten für die verschiedensten Flüssigkeiten auf einer einzigen Geraden.

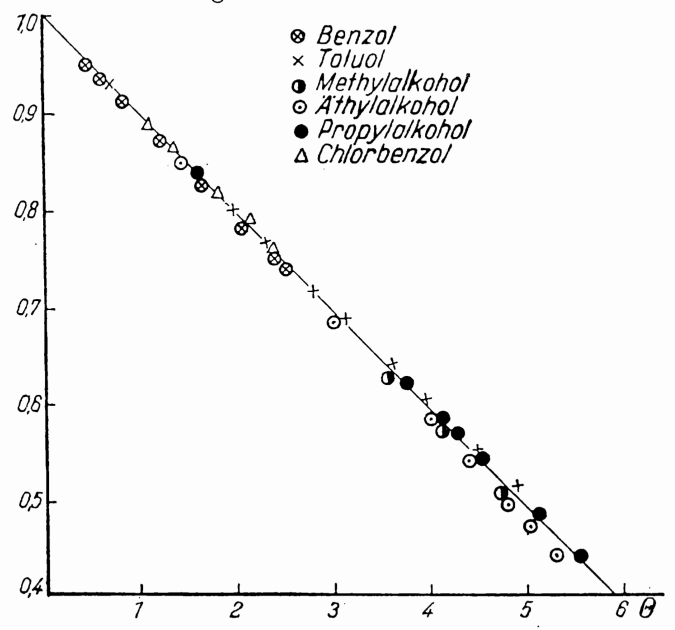


Abb. 103. Reduzierte Schallgeschwindigkeiten einiger organischer Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur (nach anderer Berechnung)

Physikalisch ist dieser Weg zur Bestimmung der korrespondierenden Zustände jedoch nicht begründet. Es bleibt unklar, wieso $\Theta' = \frac{T - T_{sch}}{T_k - T_{sch}}$ die reduzierte Temperatur sein soll.

NOSDREW [4] hat erstmalig das Theorem der korrespondierenden Zustände auf die Frage der Schallausbreitungsgeschwindigkeit physikalisch begründet angewandt.

Trägt man in einem Koordinatensystem das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit a_1 bei einer gegebenen Temperatur T_1 zur Schallgeschwindigkeit a_k bei der kritischen Temperatur T_k über der reduzierten Temperatur $\Theta_1 = \frac{T_1}{T_k}$ auf, so müßte sich, falls das Th. k. Z. auf Schallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten anwendbar ist, ein und dieselbe Kurve für verschiedene Flüssigkeiten ergeben. Anders gesagt, für verschiedene Flüssigkeiten müßte bei der gleichen reduzierten Temperatur die Beziehung

$$\frac{a_1}{a_{k_1}} = \frac{a_2}{a_{k_2}} = \cdots = \frac{a_n}{a_{k_n}} \tag{4.17}$$

gelten.

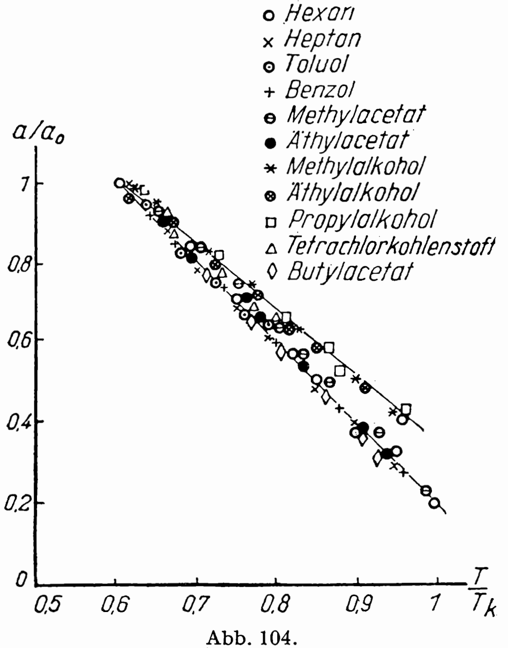


Abb. 104.
Abhängigkeit der reduzierten Schallgeschwindigkeit a/a_0 von der reduzierten Temperatur T/T_k für verschiedene organische Flüssigkeiten (nach W. F. NOSDREW)

Wie jedoch der Versuch zeigt (Abb. 104), ergibt sich ein gewisses Wertegebiet, das von zwei unter kleinem Winkel sich schneidenden Geraden eingeschlossen ist.

NOSDREW ist der Meinung, daß diese Abweichung von der Theorie durch molekulare Assoziation einiger Flüssigkeiten bedingt ist, und kommt daher zu der Schlußfolgerung, daß das Th. k. Z. auf normale und assoziierte Flüssigkeiten getrennt angewendet werden muß. Uns scheint jedoch, daß dann die beobachteten Abweichungen einen anderen Charakter haben müßten. Da natürlicherweise mit einer Abnahme der Assoziation bei steigender Temperatur zu rechnen ist, müßten die beiden Kurven nach höheren Temperaturen hin konvergieren. Ein derartiges Verhalten ist tatsächlich zu beobachten, wenn man die reduzierte Schallgeschwindigkeit nicht als Funktion der reduzierten Temperatur, sondern in Abhängigkeit von der reduzierten Dichte ϱ/ϱ_k darstellt

(Abb. 105). Die experimentell ermittelten Werte liegen dann längs zweier Kurven, die zur kritischen Temperatur hin konvergieren und nach niedrigeren Temperaturen hin divergieren.

Als wahrscheinlichste Ursache für die Entstehung einer Kurvenschar anstatt der erwarteten einen einzigen Kurve dürfte der Umstand anzusprechen sein, daß das Th. k. Z. eigentlich nicht für alle Flüssigkeiten gilt, sondern nur für solche, die jeweils eine homologe Reihe bilden. Dieser Standpunkt stimmt mit ihrer Ähnlichkeitstheorie überein und liefert eine Erklärung für die physikalische Natur des Th. k. Z. Gerade die Notwendigkeit aber, Umrechnungsfaktoren zur Erzielung genauer Werte beim Übergang von einer homologen Reihe zur anderen verwenden zu müssen, eröffnet nach Nosdrew [4] noch eine Möglichkeit, die Struktur eines Stoffes aus den Abweichungen seines Verhaltens vom Th. k. Z. zu erforschen.

Wie aus Abb. 106 hervorgeht, stellt die reduzierte Schallgeschwindigkeit in gesättigten Dämpfen eine Funktion lediglich der reduzierten Temperatur dar, unabhängig von der chemischen Natur des Stoffes. Als Ordinate ist in diesem Diagramm das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit bei der jeweiligen Versuchstemperatur zur Schallgeschwindigkeit bei einer für alle Stoffe gleichen

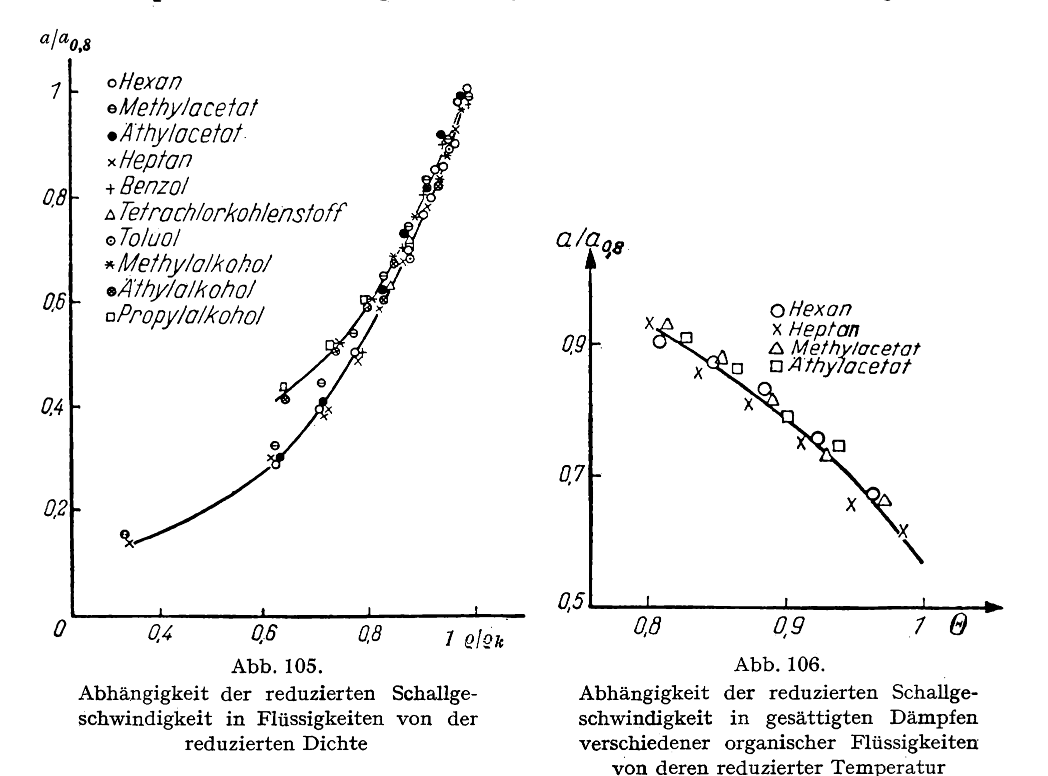


Abb. 105.
Abhängigkeit der reduzierten Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten von der reduzierten Dichte

Abb. 106.
Abhängigkeit der reduzierten Schallgeschwindigkeit in gesättigten Dämpfen verschiedener organischer Flüssigkeiten von deren reduzierter Temperatur

reduzierten Temperatur vom Wert $\Theta = 0{,}8$ gewählt, da sich die Schallgeschwindigkeit bei der kritischen Temperatur nur ungenau bestimmen läßt und hierdurch die zu zeigende Gesetzmäßigkeit verschleiert werden könnte.

Die Anwendbarkeit des Th. k. Z. auf gesättigte Dämpfe gestattet, die reduzierten Schallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten und in gesättigten Dämpfen miteinander in Beziehung zu bringen.

Aus einfachen mathematischen Überlegungen folgt tatsächlich, daß für eine gegebene reduzierte Temperatur und beliebige Stoffe die Gleichung

$$\frac{a'_{fl}}{a'_{gd}} = \text{const} \tag{4.18}$$

erfüllt sein muß, worin a'_{fl} und a'_{gd} die reduzierten Schallgeschwindigkeiten in der Flüssigkeit bzw. deren gesättigtem Dampf bedeuten.

Es ergibt sich hiermit die Möglichkeit zur überschläglichen Berechnung der Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Flüssigkeiten. Tatsächlich zeigt auch das Experiment, daß sich die Schallgeschwindigkeit in gesättigten Dämpfen annähernd nach der für ideale Gase gültigen Gleichung

$$a = \sqrt{\frac{RT}{M}\gamma}$$

berechnen läßt.

Tabelle 19 enthält für einige reduzierte Temperaturen die Werte des Verhältnisses Gl. (4.18) nach Angaben von NOSDREW [4].

Tabelle 19

Reduzierte Temperatur	Verhältnis a'_{fl}/a'_{gd}		
	n-Heptan	n-Hexan	Methylacetat
0,90	2,20	2,50	2,70
0,85	2,66	2,90	3,06
0,80	3,13	3,32	3,42
0,75	3,56	3,73	3,77

Eine Betrachtung dieser Werte zeigt, daß eine Konstanz des Verhältnisses a'_{fl}/a'_{gd} nur annähernd besteht.

Es läßt sich zeigen, daß für Flüssigkeiten, die dem Th. k. Z. folgen, das Quadrat der Schallgeschwindigkeit direkt proportional der kritischen Temperatur und umgekehrt proportional dem Molekulargewicht ist, d. h.

$$a^2 = \frac{T_k}{M} f(\Theta). \tag{4.19}$$

Zur Illustration möge Abb. 107 dienen. Auf der Ordinatenachse sind die Werte von $\frac{Ma^2}{T_k}$ abgetragen, während die Abszissenwerte die reduzierte

Temperatur angeben. Man erkennt, daß die experimentell für verschiedenste Temperaturen und Flüssigkeiten gefundenen Werte alle auf einer Geraden liegen.

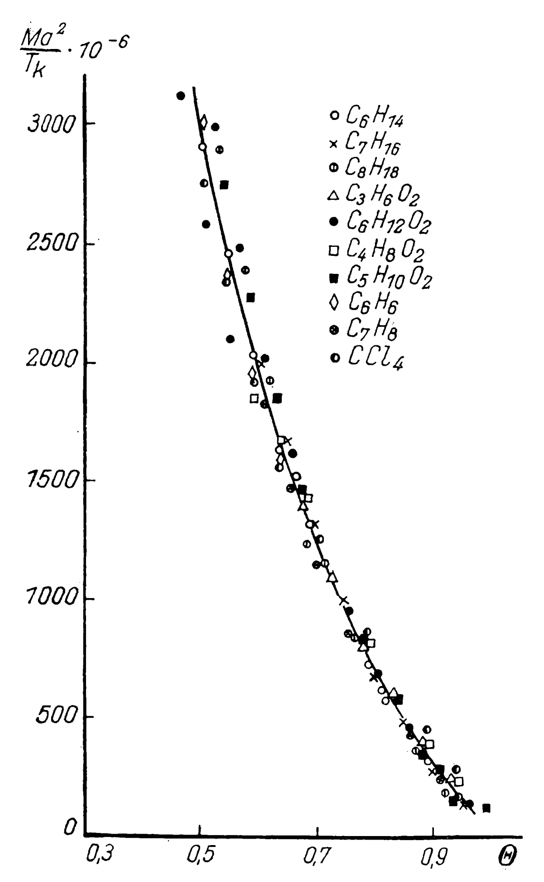


Abb. 107. Anwendung des Theorems der korrespondierenden Zustände auf die Schallgeschwindigkeiten in verschiedenen Flüssigkeiten

Die Gleichung (4.19) läßt sich zur Erklärung einiger empirisch ermittelter Gesetzmäßigkeiten benutzen. So wurde z. B. festgestellt, daß das Produkt aus Temperaturkoeffizient der Schallgeschwindigkeit $\frac{\Delta a}{\Delta T}$ und Quadratwurzel des Molekulargewichtes eine annähernd konstante Größe vom Wert

$$\frac{\Delta a}{\Delta T} M^{\frac{1}{2}} = 39{,}0 \text{ m/s grad} \tag{4.20}$$

darstellt, wie dies aus Tabelle 20 hervorgeht.

Tabelle 20

Stoff	$\frac{\Delta a}{\Delta T}$	$\frac{\Delta a}{\Delta T} M^{\frac{1}{2}}$
Hexan	4,37	41,0
Heptan	4,07	40,7
Toluol	4,06	38,9
Methylacetat	2,83	36,3
Äthylacetat	4,6	39,6
Propylacetat	4,4	41,3
Butylacetat	3,68	39,7

Die Beziehung (4.20) ergibt sich aus der vorher erhaltenen Gleichung (4.19). Schreibt man diese in der Form

$$a = f_1(\Theta) \sqrt{\frac{T_k}{M}},$$

so ergibt sich durch Differentiation nach Θ mit der Annahme für relativ kleine Temperaturänderungen, daß die Funktion f_1 (Θ) linearen Charakter hat, die Beziehung

$$M^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{da}{dT} = \text{const} \sqrt{T_k}. \tag{4.21}$$

Man sieht also, daß die Anwendung des Theorems der korrespondierenden Zustände nicht nur gestattet, auf theoretischem Wege zu der bereits empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeit zu kommen, sondern auch deren Gültigkeitsbereich zu erkennen. Offensichtlich wird nämlich die oben formulierte Regel dann zu besseren Ergebnissen führen, wenn die kritischen Temperaturen der betrachteten Flüssigkeiten möglichst dicht beieinander liegen.

In einigen Fällen kann die empirisch ermittelte Beziehung zur Bestimmung des Molekulargewichts von Flüssigkeiten benutzt werden.

Wenngleich auch das Th. k. Z. nicht zur RAOschen Beziehung in deren endgültiger Form führt, so gibt es doch — auf die Schallausbreitung in Flüssigkeiten angewandt — eine Richtung an, in der die theoretische Interpretation dieser Beziehung erfolgen kann [4].

Durch Messungen der Schallgeschwindigkeit in der Nähe der kritischen Temperatur [4] sowie in der Nähe des Erstarrungspunktes [141] gelang es, die Grenzen der Anwendbarkeit der RAOschen Beziehung genauer zu erkennen.

Wie aus den Angaben der Tabelle 21 hervorgeht, weist die molekulare Schallgeschwindigkeit über einen weiten Temperaturbereich, der sich bis dicht an den Erstarrungspunkt erstreckt, konstante Werte auf.

Tabelle 21

Flüssigkeit	S	Temperaturbereich [° K]	Größte beobachtete Abweichung der Größe S vom Mittelwert [%]
Benzol	977	279—348	0,9
Chlorbenzol . .	1115	229—313	0,5
Brombenzol . .	1116	243—320	0,5
Nitrobenzol . .	1175	279—325	0,6
CCl_4	948	255—304	0,6
Hexan	1359	200—301	0,3
Heptan	1549	210—291	0,4
Oktan	1736	217—294	0,3
Methylacetat . .	842	218—296	0,6
Propylacetat . .	1227	213—295	0,5
Butylalkohol . .	996	223—294	0,5

Die Abweichungen des Wertes S vom Mittelwert liegen innerhalb der Fehlergrenzen des Versuchs (2—3%).

Genaue Messungen der Größe S in einem breiten Temperaturbereich ergaben eine geringe, jedoch mit einer gewissen Gesetzmäßigkeit verlaufende Änderung dieser Größe bei tiefen Temperaturen, wie dies aus den Werten der Tabelle 22 zu ersehen ist.

Tabelle 22

Änderung der molekularen Schallgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen

Temperatur [°C]	Stoff		
	Äthyläther	CS_2	Toluol
—100	1013	594	1135
— 80	1016	602	1142
— 60	1021	609	1149
— 40	1027	616	1156
— 20	1033	622	1163
0	1039	627	1170
+ 20	1045	632	1177

Ein ganz anderes Verhalten der Größe S ist dagegen bei Temperaturen in der Nähe der kritischen zu beobachten. Es ergeben sich dort — wie die Tabelle 23 zeigt — Abweichungen vom Mittelwert, die wesentlich über die Versuchsfehler hinausgehen.

Dieses Verhalten der molekularen Schallgeschwindigkeit ist an und für sich auch erklärlich, wenn man bedenkt, daß die Eigenschaften einer Flüssigkeit mit Annäherung an die kritische Temperatur sich denen des entsprechen-

den Dampfes bzw. Gases nähern, die RAOsche Beziehung für Gase jedoch ihren Sinn verliert.

Tabelle 23

Stoff	T [°K]	S	Abweichung vom Mittelwert [%]
Hexan	503	1585	16
Heptan	532	1688	9
Methylacetat	502	969	15
Propylacetat	547	1453	18
Äthylalkohol	495	729	18

Modernen Vorstellungen von der Natur des flüssigen Zustandes entsprechend, erhöht sich in einer Flüssigkeit bei Annäherung an den festen Zustand die Anzahl quasikristalliner, durch Gebiete amorpher Struktur voneinander getrennter Molekülverbände. In einem derartigen System kann man eine Schalldispersion erwarten, hervorgerufen durch eine auf Resonanzerscheinungen beruhende Absorption. Das Auftreten selektiver Schallabsorption in einem Medium, das Resonatoren enthält, wurde von P. BELIKOW [198] experimentell nachgewiesen.

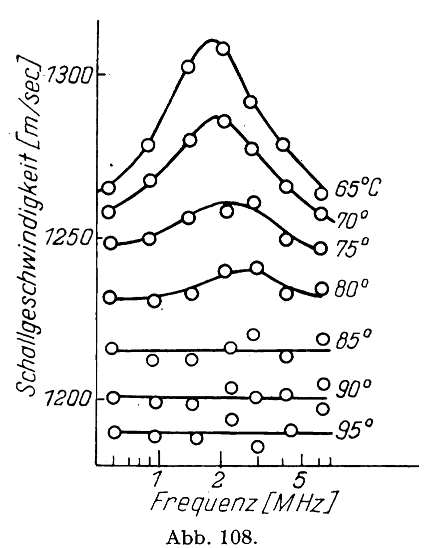


Abb. 108.
Dispersion der Schallgeschwindigkeit in Fettsäuren in der Nähe des Erstarrungspunktes

Eine entsprechende Dispersion des Schalles konnte jedoch zunächst nicht beobachtet werden. Erst in letzter Zeit gelang es, bei Schallgeschwindigkeitsmessungen in Fettsäuren eine Schalldispersion in der Nähe des Erstarrungspunktes festzustellen, die möglicherweise Resonanzerscheinungen zuzuschreiben ist [323].

Das Diagramm Abb. 108 gibt den Frequenzgang der Schallgeschwindigkeit in Palmitinsäure (Schmelzpunkt 64° C) bei verschiedenen Temperaturen wieder. Man erkennt daraus deutlich die ausgesprochene Frequenzabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit bei erstarrungspunktnahen Temperaturen. Die Schallgeschwindigkeit erreicht ihren Höchstwert bei einer Frequenz von $\approx$ 1,8 MHz und nimmt dann mit wachsender Frequenz wieder ab.

Die Untersuchung dieser Art Dispersionserscheinungen wird zweifellos die vorhandenen Kenntnisse vom Kristallisationsprozeß und vom Zustand einer Flüssigkeit in der Nähe ihres Kristallisationspunktes erweitern helfen.

Bei Stearin- und Laurinsäure wurden ähnliche Erscheinungen bei einer Frequenz von 1,0 bzw. 2,6 MHz beobachtet.

Weiterhin ist zu erwähnen, daß B. G. SPAKOWSKI [324] in KJ- und KBr-Lösungen wie auch in destilliertem Wasser eine sogenannte negative Dispersion beobachtet hat, bei der die Schallgeschwindigkeit mit wachsender Frequenz der Ultraschallwellen abnimmt. Die gleiche Erscheinung wurde auch von anderen Forschern beobachtet, eine erschöpfende Erklärung dafür liegt jedoch noch nicht vor.

Nach den Messungen von B. G. SPAKOWSKI beträgt die Schallgeschwindigkeit in einer gesättigten KJ-Lösung bei 16° C und einer Frequenz von 3800 bis 3910 kHz 1491,3 ± 2,0 m/s, dagegen bei einer Frequenz von 269 bis 275 kHz und sonst gleichen Bedingungen 1501,2 ± 1,0 m/s.

In Essigsäure stellte SPAKOWSKI eine gewöhnliche Schalldispersion fest, deren Ursache er in der endlichen Einstellzeit des Gleichgewichts zwischen den einfachen Säuremolekülen und den dimeren Molekülen sieht; quantitativ ist diese Annahme jedoch noch nicht überprüft worden.

Weitere Verallgemeinerungen zur Frage der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten setzen zunächst noch eine Weiterentwicklung der Theorie des flüssigen Aggregatzustandes wie auch eine eingehendere Erforschung des molekularen Mechanismus der Schallausbreitung in Flüssigkeiten voraus.

Schließlich seien noch einige in jüngster Zeit vorgenommene Untersuchungen der Schallgeschwindigkeit in Metallschmelzen betrachtet [168].

Tabelle 24 bringt hierzu für verschiedene Metallschmelzen ermittelte Schallgeschwindigkeiten sowie Werte des Temperaturkoeffizienten der Schallgeschwindigkeit $\frac{da}{dt}$. Auffällig ist der geringe absolute Wert des Temperaturkoeffizienten.

Tabelle 24

Metall	Schmelzpunkt [° C]	a [m/s]	$\frac{da}{dt}$	t [° C]*)
Zn	420	2790 ± 60	—	480
Ga	30	2740 ± 50	—	50
Cd	321	2200 ± 20	—0,5	360
In	156	2215 ± 20	—0,5	260
Sn	232	2270 ± 20	—0,7	380
Tl	302	1625 ± 15	—	310
Pb	327	1790 ± 15	—0,5	380
Bi	271	1635 ± 15	—0,5	365
Na	98	2395 ± 25	—0,3	235
K	64	1820 ± 20	—0,5	160
Rb	39	1260 ± 10	—0,4	160
Cs	29	967 ± 10	—0,3	130

*) Die letzte Spalte enthält die Temperaturwerte, bis zu denen der angegebene Wert des Temperaturkoeffizienten Gültigkeit hat.

Einige aus den Ergebnissen der Schallmessungen errechnete chemisch-physikalische Daten der Metallschmelzen sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

Tabelle 25

Metall	T [° K]	ϱ [g cm^{-3}]	$\alpha \cdot 10^{-4}$ [grad^{-1}]	c_p	$\beta_{ad} \cdot 10^{-12}$ [dyn^{-1} cm^2]	$\frac{c_p}{c_v}$	$\beta_{is} \cdot 10^{-12}$ [dyn^{-1} cm^2]	c_v
Zn	693	6,6	1,5	7,6	1,9	1,25	2,4	6,1
Ga	303	6,09	1,2	6,8	2,1	1,08	2,4	6,3
Cd	594	8,0	1,5	7,5	2,5	1,23	3,2	6,1
In	429	7,0	1,2	7,0	2,9	1,12	3,2	6,2
Sn	505	6,99	1,0	6,6	2,7	1,11	3,1	5,9
Tl	575	11,0	1,4	7,1	3,4	1,21	4,1	5,8
Pb	600	10,7	1,2	6,8	2,9	1,20	3,5	5,6
Bi	544	10,1	1,2	7,2	3,7	1,15	4,2	6,2
Na	371	0,930	2,8	7,5	17	1,12	21	6,7
K	337	0,835	2,9	7,7	36	1,11	40	6,9
Rb	312	1,475	3,4	7,8	42	1,15	49	6,7
Cs	302	1,84	3,7	7,8	58	1,16	67	6,7

Es bedeuten in Tabelle 25: ϱ die Dichte, α den Wärmeausdehnungskoeffizienten, β_{ad} und β_{is} die adiabatische und isothermische Kompressibilität der Metalle.

Die Absorption des Schalles in Flüssigkeiten stellt nach der klassischen Theorie [1, 132] einen Schallenergieverlust dar, für den Viskosität und Wärmeleitfähigkeit des schallführenden Mediums verantwortlich sind. Es gilt somit

$$\alpha = \alpha_\eta + \alpha_\varkappa , \tag{4.22}$$

worin α_η die viskositätsbedingte Absorption und $\alpha_\varkappa$ den durch die Wärmeleitfähigkeit verursachten Absorptionsanteil darstellen.

Wie leicht einzusehen ist [s. Gl. (11) auf S. 6], muß der Theorie gemäß das Verhältnis Absorptionskoeffizient α zum Quadrat der Schallfrequenz ν^2 konstante Größe besitzen

$$A = \frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{\alpha_\eta + \alpha_\varkappa}{\nu^2} = A_\eta + A_\varkappa \tag{4.23}$$

bzw.

$$A = \frac{\alpha}{\nu^2} = \frac{2\pi^2}{\varrho a^3} \left[\frac{4}{3}\eta + K\left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p}\right) \right], \tag{4.24}$$

wobei ϱ die Dichte, η die Viskosität, K das Wärmeleitvermögen und a die Schallgeschwindigkeit bedeuten.

Für einige Flüssigkeiten sind die nach Gl. (4.24) berechneten Werte der Konstanten A_η und $A_\varkappa$ in Tabelle 26 [1] zusammengestellt.

Tabelle 26

Flüssigkeit	$A_\eta \cdot 10^{17} \left[\frac{s^2}{cm}\right]$	$A_\varkappa \cdot 10^{17} \left[\frac{s^2}{cm}\right]$	$A \cdot 10^{17} \left[\frac{s^2}{cm}\right]$
Aceton	6,54	0,5	7,04
Benzol	8,36	0,3	8,66
Wasser	8,50	0,0064	~8,50
Methylacetat	6,34	0,44	6,78
Chloroform	10,045	0,057	10,1
Äthylacetat	7,95	0,31	8,26
Äther	8,48	0,49	8,97

Wie aus der Tabelle hervorgeht, liegt die durch die Wärmeleitfähigkeit der Flüssigkeit bedingte Absorption weit unter der durch die innere Reibung verursachten*).

Für die Mehrheit der Flüssigkeiten ergibt das Experiment höhere Absorptionswerte, als theoretisch zu erwarten ist. Während bei einigen Flüssigkeiten die Größe A tatsächlich frequenzunabhängig ist (z. B. bei Quecksilber, Aceton, Methylalkohol u. a.), kann dies von einer Anzahl anderer Flüssigkeiten nicht behauptet werden (z. B. Ameisen- und Essigsäure, Ester der Essigsäure u. a.).

Dazu ist zu bemerken, daß zwischen der Inkonstanz des Verhältnisses α/ν^2 und den Abweichungen zwischen experimentell und rechnerisch ermittelten Werten desselben kein Zusammenhang besteht [1, 337] — beobachtet man doch in einigen Flüssigkeiten gute Frequenzunabhängigkeit der Größe A, während gleichzeitig ihr experimentell ermittelter Wert um mehrere hundertmal den theoretisch zu erwartenden Wert übertrifft.

In einigen verhältnismäßig seltenen Fällen gestattet jedoch die klassische Theorie, zu richtigen Absorptionswerten zu kommen. So zeigt z. B. die Abb. 109, daß der für Glycerin theoretisch errechnete bezogene Absorptionskoeffizient A bei verschiedenen Temperaturen mit dem tatsächlich beobachteten übereinstimmt. Er ist im vorliegenden Fall praktisch nur durch die Viskosität der Flüssigkeit bestimmt [171].

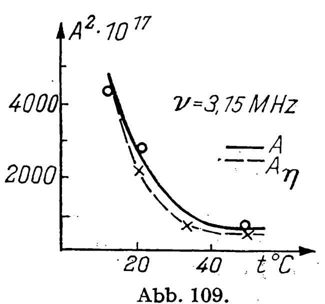


Abb. 109. Schallabsorption in Glycerin

Von vielen Seiten wurden bisher Versuche unternommen, die Theorie in besseren Einklang mit dem Experiment zu bringen. Ohne auf die verschiedenen Präzisierungen der Absorptionstheorie näher einzugehen (der interessierte Leser sei auf die Veröffentlichungen [1, 51, 172, 173] verwiesen), sollen im

*) Einige Flüssigkeiten zeigen ein hiervon abweichendes Verhalten. So ist im flüssigen Helium [79] die durch das Wärmeleitvermögen verursachte Absorption der Schallenergie etwas größer als die viskositätsbedingte Absorption. Für Quecksilber [1] ist $A_\varkappa$ fast viermal größer als A_η.

folgenden einige der im Zusammenhang hiermit angestellten Überlegungen erörtet sein, die sich für chemisch-physikalische Untersuchungen als wertvoll erwiesen haben bzw. noch erweisen können*).

A. S. PREDWODITELEW [93] berücksichtigt in seiner Theorie der Schalldispersion in mehratomigen Gasen (s. S. 86) die Beeinflussung der Schallausbreitung durch unregelmäßige Schwankungen der Dichte, des Druckes und folglich auch der Temperatur, wie diese infolge unelastischer Molekülzusammenstöße auftreten. Zweifellos stellen die endliche Zeit andauernden Molekülzusammenstöße das Anfangsstadium jeglicher chemischen Reaktion oder Bildung von Molekülkomplexen dar. In einem Medium, das derartige Eigenschaften aufweist, muß auch eine Dispersion der Schallgeschwindigkeit zu beobachten sein, die zu einer zusätzlichen Absorption von Schallenergie führt. Wertet man die Ergebnisse experimenteller Dispersionsuntersuchungen im Sinne der PREDWODITELEWschen Theorie aus, so ergibt sich die Möglichkeit, auf den Charakter der erwähnten Schwankungen im betreffenden Medium zu schließen.

Auch auf Flüssigkeiten läßt sich diese Theorie PREDWODITELEWs anwenden.

Vielfach wird zu Erklärung der Schallabsorption in Flüssigkeiten die von L. I. MANDELSTAM und M. A. LEONTOWITSCH [8, 174, 342] entwickelte Relaxationstheorie der Schallabsorption herangezogen. Dieselbe baut auf ähnlichen Annahmen auf, wie sie der gleichnamigen, zur Erklärung der Dispersionserscheinungen in mehratomigen Gasen dienenden Theorie zugrunde liegen.

Einige Forscher [175] sind der Meinung, daß in Flüssigkeiten bei Frequenzen von 1000—10000 MHz und bei Zimmertemperatur eine unvollständige Anregung von Schwingungsfreiheitsgraden der Moleküle und, als Folge hiervon, Dispersion der Schallgeschwindigkeit zu beobachten sein muß. Dabei kann angenommen werden, daß einzelne Schwingungszustände der Moleküle eine Dispersion schon bei wesentlich niedrigeren Frequenzen verursachen. So nimmt man z. B. im CS_2 drei Schwingungszustände an, die Dispersionsgebieten bei den Frequenzen 1,85 MHz, 15,5 MHz und 305 MHz entsprechen.

Bei Lösungen kann als Ursache von Dispersionserscheinungen eine Störung des chemischen Gleichgewichts zwischen den Komponenten der Lösung in Betracht kommen.

Im Fall der Essigsäure bietet die beobachtete Ultraschallabsorption eine Möglichkeit. die dem jeweiligen Dispersionsgebiet entsprechende Frequenz zu bestimmen; bei einer Temperatur von 17° C beträgt sie 2 MHz. Nach theoretischen Überlegungen von E. BAUER [175] läßt sich der Anteil der Molwärme ermitteln, der für die Relaxationserscheinungen verantwortlich ist; er beträgt im vorliegenden Fall 1,4 cal/mol · grad. Möglicherweise entspricht der so gefundene hohe Wert einer „abgebremsten" Rotation. Eine Entscheidung über die Richtigkeit dieser oder aber der von SPAKOWSKI (S. 137) vertretenen Meinung läßt sich z. Z. kaum herbeiführen.

---

*) Näheres über die Schallabsorption in Flüssigkeiten ist in den Arbeiten [1, 74, 132,169,170, 92] zu finden.

Nach M. A. LEONTOWITSCH [343] muß in Lösungen starker Elektrolyte eine zusätzliche Schallabsorption und damit auch Dispersion, bedingt durch die Besonderheiten derartiger Lösungen, zu beobachten sein.

Der Zustand der Lösung eines starken Elektrolyten wird durch den Zustand der „Lösungsmittelhüllen" ihrer Ionen bestimmt, für den wiederum Temperatur und Dichte des Elektrolyten maßgebend sind.

Bei Beschallung der Lösung treten in dieser periodische Dichte- und Temperaturschwankungen auf, die entsprechende periodische Zustandsänderungen der Lösungsmittelhüllen zur Folge haben. Das Gleichgewicht in der Lösungsmittelhülle stellt sich mit einer endlichen, durch die Relaxationszeit τ gegebenen Geschwindigkeit ein, was bedeutet, daß bei den periodischen Dichte- und Temperaturschwankungen der Zustand der Lösungsmittelhüllen sich nicht gleichphasig mit diesen Schwankungen ändert. Die entstehende Phasenverschiebung führt zur oben erwähnten zusätzlichen Absorption und Dispersion der Schallgeschwindigkeit.

Bei genügend hoher Frequenz wird die Schallgeschwindigkeit nicht mehr von der im Gleichgewicht befindlichen adiabatischen Kompressibilität der Lösung, sondern von der adiabatischen Kompressibiltät der Lösungsmittelhüllen bei unverändertem Zustand letzterer bestimmt. Man kann in der Untersuchung derartiger Dispersionserscheinungen einen Weg zur Bestimmung der für die Theorie der starken Elektrolyte sehr wichtigen Relaxationszeit der Lösungsmittelhüllen sehen.

P. BASHULIN hat die Schallabsorption in Elektrolyten experimentell untersucht [344, 355] und dabei für schwache Elektrolyten eine gute qualitative Übereinstimmung von Theorie und Experiment festgestellt.

Durch Einführung verallgemeinerter thermodynamischer Gleichungen, in denen auch der intramolekularen Fernwirkung und deren Einfluß auf die Schallausbreitung Rechnung getragen wird, konnte W. WLADIMIRSKI [345] eine durch molekulare Wechselwirkungen bedingte Dispersion theoretisch feststellen, die sich dadurch auszeichnet, daß die Schallgeschwindigkeit mit wachsender Frequenz sowohl größer als auch kleiner werden kann. Dieser Feststellung ist insofern Bedeutung beizumessen, als experimentell — wie schon erwähnt — eine negative Dispersion bereits von mehreren Seiten beobachtet wurde.

PINKERTON [176] schlägt vor, auf der Grundlage von Schallabsorptionsdaten eine Einteilung der Flüssigkeiten vorzunehmen, die deren chemisch-physikalische Eigenschaften berücksichtigt*). Tabelle 27 gibt eine derartige Klassifikation wieder.

*) In jüngster Zeit hat VERMA [293] eine etwas andere Klassifikation der Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Absorptionscharakter vorgeschlagen, die ebenfalls vom Standpunkt der Anwendung von Ultraschallmessungen für chemisch-physikalische Forschungszwecke von Interesse sein kann.

Tabelle 27

Klasse	Wertebereich von $\frac{\alpha}{\alpha_0}$	Temperaturkoeffizient von α	Flüssigkeitsart	Beispiele
Anomal A I	1500 bis 3	Positiv; (α/α_0) ändert sich mit der Temperatur	Nicht assoziiert, mehratomig	CS_2, Benzol, überwiegender Teil nichtassoziierter organischer Flüssigkeiten
Anomal A II	3 bis 1,5	Stark negativ; (α/α_0) fast temperaturunabhängig	Assoziiert, mehratomig	Wasser, Alkohole
Normal N I	1	Positiv (für Helium)	Einatomig	Helium, Quecksilber
Normal N II	1	Negativ	Assoziiert, mehratomig	Glycerin, hochviskose Flüssigkeiten

α ist in dieser Tabelle der gemessene Absorptionskoeffizient und α_0 sein nach der klassischen Theorie errechneter Wert. Als Mechanismus der Relaxationserscheinung in Flüssigkeiten der Klasse A I kommt Energieaustausch mit den inneren Freiheitsgraden in Betracht, während bei der Klasse II Relaxationserscheinungen im Bereich der Nahordnung angenommen werden können.

Wie von M. A. LEONTOWITSCH gezeigt wurde [8], lassen sich die Relaxationserscheinungen in mehratomigen Gasen durch Einführung des Koeffizienten der Volumviskosität η' erfassen.

Betrachtet man den Vorgang der Schallausbreitung vom hydrodynamischen Standpunkt, so erscheinen in den entsprechenden Gleichungen automatisch zwei Viskositätskoeffizienten — der gewöhnliche der Scherungsreibung (η) und der der Volumreibung oder Volumviskosität (η').

Vielfach kann $\eta' = 0$ gesetzt werden, es gelten dann die gewöhnlichen akustischen Gleichungen.

Mit der Annahme, daß die Unterschiedlichkeit des experimentell (A_{exp}) und des rechnerisch (A_{rech}) gefundenen Wertes des Absorptionskoeffizienten der vernachlässigten Volumviskosität zuzuschreiben ist, ergibt sich

$$A_{exp} - A_{rech} = A_{\eta'} = \frac{2\pi^2\eta'}{\varrho a^3} \tag{4.25}$$

— eine Beziehung, die zur Bestimmung des Koeffizienten der Volumviskosität aus gemessenen Werten der Schallabsorption in Flüssigkeiten benutzt werden kann.

Bis in die jüngste Zeit stellte diese Gleichung den einzigen Weg zur Berechnung der Volumviskosität dar. Erst in neuester Zeit hat LIEBERMANN [177]

ein anderes Verfahren zur Bestimmung von η' angegeben, das ebenfalls auf Ultraschallmessungen beruht.

Beim Durchgang von Ultraschallwellen durch eine Flüssigkeit tritt in dieser bekanntlich der sogenannte ,,Quarzwind" auf. Wie die Theorie zeigt [177], hängen die Kräfte, die das Medium in Bewegung versetzen, von beiden Viskositäten ab, während die dem Quarzwind entgegenwirkenden Kräfte nur von der Scherungsviskosität abhängen. Dieser Umstand gestattet es, durch Beobachtung des Quarzwindes das Verhältnis η'/η zu ermitteln.

Wird die zu untersuchende Flüssigkeit in ein zylindrisches Gefäß eingebracht, dessen Länge groß gegen den Durchmesser ist, so gilt bei reflexionsfreiem Schalldurchgang in axialer Richtung für die Geschwindigkeit des in dieser Richtung auftretenden Quarzwindes folgende Beziehung

$$v = \left(\omega^2 r^2 \frac{GI}{\varrho a^4}\right)\left(2 + \frac{\eta'}{\eta}\right). \tag{4.26}$$

Hierin bedeuten r den Querschnittsradius des Schallstrahls von der Intensität I, ω die Kreisfrequenz, ϱ die Dichte, a die Schallgeschwindigkeit und G eine von den geometrischen Verhältnissen der Versuchsanordnung abhängige Konstante. Im betrachteten Fall ist

$$G = \frac{1}{2}\left(\frac{r^2}{r_0^2} - 1\right) - \lg\frac{r}{r_0} \tag{4.27}$$

mit dem Radius r_0 des zylindrischen Gefäßes.

Die Geschwindigkeit des Quarzwindes läßt sich entweder durch Auswertung einer photographischen Zeitaufnahme von feinsten, in der Flüssigkeit suspendierten Aluminiumteilchen bestimmen, oder aber man mißt den Druck auf eine in der Flüssigkeit senkrecht zum Schallstrahl angeordnete Radiometerscheibe. Das Radiometer mißt zwar gleichzeitig auch den Schallstrahlungsdruck, jedoch lassen sich die beiden Kräfte in ihrer Wirkung auf die Radiometerscheibe insofern voneinander unterscheiden, als der Schallstrahlungsdruck praktisch sofort in voller Höhe auftritt, während der Quarzwind allmählich von Null bis zu einem für die jeweiligen Versuchsbedingungen konstanten Wert anwächst.

LIEBERMANN hat auf diese Weise die Volumviskositätszahlen einer Reihe von Flüssigkeiten bestimmt und sie mit den aus Absorptionsmessungen gefundenen Werten verglichen. Das Ergebnis zeigt Tabelle 28.

Man erkennt daraus die gute Übereinstimmung der nach beiden Methoden bestimmten Werte des Verhältnisses η'/η und kann daher behaupten, daß es sich hier tatsächlich um eine physikalisch reale Größe handelt*).

*) Die Werte der Tabelle 28 haben in jüngster Zeit ihre Bestätigung durch Berechnungen auf Grund einer phänomenologischen Theorie [325] gefunden, die den Einfluß der Volumviskosität auf die Schallausbreitung berücksichtigt.

Tabelle 28

Flüssigkeit	Frequenz [MHz]	η'/η	η	η'	η'/η aus Schallabsorptionsmessungen
Wasser	5	2,4	1	2,4	2,1
Methylalkohol	5	1,3	0,60	0,78	1,1
Äthylalkohol	5	3,8	1,2	4,7	3,6; 2,6; 2,3
Aceton	5	3,1	0,30	0,9	3,8; 3,1; 2,9
Propylalkohol	5	5,1	2,2	11	
Amylacetat	5	9,9	0,89	8,8	10,2; 12,3
Amylacetat	2	9,6			
m-Xylol	5	11	0,62	6,8	7,7; 6,5
m-Xylol	2	11		6,8	
Äthylformiat	5	15	0,4	6	21,10
Äthylformiat	4	22		8,8	
Äthylformiat	3	31		12,4	
Äthylformiat	2	85		34	
Chloroform	2	24	0,57	14	27, 34, 35
CCl_4	2	28	2,0	56	27, 21, 22
Benzol	2	107	0,65	69	140, 130, 150
CS_2.	2	>200	0,37	>74	

Abschließend sei noch einiges über den Mechanismus der Relaxation in Flüssigkeiten gesagt. Bereits vor längerer Zeit wurde die Vermutung ausgesprochen, daß in Flüssigkeiten ähnliche Relaxationserscheinungen auftreten können, wie sie in mehratomigen Gasen beobachtet werden [174, 179]. Diese Annahme läßt sich auf Grund von Ultraschallmessungen für eine Reihe von Flüssigkeiten leicht widerlegen. Tatsächlich muß auch, wie die Rechnung für Wasser [1] zeigt, der Einfluß von Relaxationserscheinungen auf die Schallabsorption außerordentlich gering sein, beobachtet man doch bis zu Frequenzen von 1000 MHz noch keine Dispersion. Gleichzeitig läßt sich zeigen [180], daß die Absorption des Ultraschalls im Wasser voll und ganz durch Umgruppierung der Moleküle zwischen den dem Wasser eigenen quasikristallinen Strukturen zu erklären ist. Nimmt man für die Berechnung an, daß im Wasser eine „Eisstruktur" und eine Struktur vom Typus einer einfachen Packung entsteht und daß der Übergang von einer Struktur zur anderen mit einer bestimmten Aktivierungsenergie verbunden ist, so folgt daraus, daß beim Durchgang von Schallwellen durch das Wasser sich die Verteilung der Moleküle auf die erwähnten Strukturen laufend ändern muß. Für derartige Umgruppierungen ist aber eine gewisse endliche Zeit erforderlich. Da nun die freien und die Aktivierungsenergien für die verschiedenen Strukturmodifikationen des Wassers bekannt sind, ergibt sich hiermit eine Möglichkeit, die Relaxationszeit und das Verhältnis α/ν^2 in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen [1, 180]. Diese Übereinstimmung spricht für die Richtigkeit der Annahme, daß beim Wasser die Volumviskosität durch die Molekülumgruppierungen bedingt ist.

Auf einen eventuellen Zusammenhang zwischen der Volumviskosität von Flüssigkeiten und Änderungen der Nahordnung der Flüssigkeitsmoleküle wurde mehrfach hingewiesen [172, 177]. Eine ähnliche Berechnung stellte A. I. ANSELM [182] unter Berücksichtigung der Vorstellung vom freien Volumen der Moleküle in einer Flüssigkeit an. Die Möglichkeit, derartige Annahmen durch Ultraschallmessungen nachprüfen zu können, ist für die physikalische Chemie zweifellos von großem Wert. Man kommt durch Berechnungen von der Art der oben erwähnten zu der Schlußfolgerung, daß in Flüssigkeiten komplizierter Molekülstruktur (z. B. Benzol) die Relaxationserscheinungen in Zusammenhang mit einem Energieaustausch zwischen inneren und äußeren Freiheitsgraden stehen können, wie dies bei mehratomigen Gasen der Fall ist [1].

Auch Orientierungsvorgänge der Moleküle unter dem Einfluß von Ultraschallwellen können die beim Schalldurchgang durch Flüssigkeiten zu beobachtenden Erscheinungen beeinflussen [181, 183, 184]. Da nämlich die Orientierung nicht momentan erfolgt, sondern eine gewisse Zeit beansprucht, ist hierdurch eine Ursache für Relaxationserscheinungen gegeben. Eine theoretische Erklärung für die durch Orientierungsvorgänge bedingten Erscheinungen liegt bereits vor [185].

Besonders groß ist der Einfluß der Molekülorientierung auf die Absorption des Ultraschalls bei zähen Flüssigkeiten mit langgestreckten Molekülen. Auf Grund von Ultraschallmessungen läßt sich die durch die orientierende Wirkung des Ultraschalls bedingte Relaxationszeit bestimmen [1] und somit das Bild von der Natur der Flüssigkeiten weiter ausbauen. In Flüssigkeiten geringer Viskosität tritt eine Relaxation dieser Art praktisch nicht auf [186]. Vermutlich ist auch der Assoziationsgrad einer Flüssigkeit von Einfluß auf die in ihr erfolgende Ultraschall-Absorption [176], jedoch haben die in dieser Richtung angestellten Überlegungen zunächst nur qualitativen Wert, da eine quantitative Beziehung zwischen dem Ultraschall-Absorptionskoeffizienten einer Flüssigkeit und deren Assoziationsgrad bisher nicht angegeben werden konnte.

Messungen der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten lassen sich sowohl zur Bestimmung des Verhältnisses der spezifischen Wärmen als auch zur Ermittlung der Konstanten einer Zustandsgleichung heranziehen. Unter Anwendung der gewöhnlichen thermodynamischen Beziehungen zwischen adiabatischer und isothermischer Kompressibilität läßt sich zeigen, daß

$$\gamma = 1 + \frac{T\alpha^2 a^2}{c_p J} \tag{4.28}$$

ist, worin T die absolute Temperatur, α den kubischen Ausdehnungskoeffizienten, a die Schallgeschwindigkeit, J das mechanische Wärmeäquivalent und c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck bedeuten. Kennt man die Schallgeschwindigkeit a und die Größen T, α und c_p, so läßt sich somit das Verhältnis γ bestimmen.

Unter der Voraussetzung, daß für den betreffenden Stoff die VAN DER WAALSsche Gleichung gilt, ergibt sich bei Vernachlässigung des Außendrucks gegenüber dem inneren Druck der Flüssigkeit folgende Beziehung:

$$\frac{v-b}{a_{vdW}} = \frac{1}{a^2} + \frac{T\alpha^2}{c_p J} \tag{4.29}$$

mit den Konstanten a und b der VAN DER WAALSschen Gleichung und dem spezifischen Volumen der Flüssigkeit bei der Temperatur T.

Aus den bei zwei Temperaturen T_1 und T_2 gemessenen Schallgeschwindigkeitswerten und den bekannten Werten des Ausdehnungskoeffizienten α und der spezifischen Wärme bei konstantem Druck c_p lassen sich somit die VAN DER WAALSschen Konstanten a und b berechnen, sofern man annimmt, daß diese im Temperaturbereich zwischen T_1 und T_2 sich nicht ändern. Messungen dieser Art gehören bereits zum Programm der praktischen Übungen an Universitäten und Hochschulen [187].

Eine etwas anders geartete, ebenfalls mit Zustandsgleichungen im Zusammenhang stehende Anwendung von Ultraschallmessungen [188] hat den Ausbau der Theorie des flüssigen Aggregatzustandes zum Ziel. Für eine Flüssigkeit, die zu diesem Zweck als ein stark komprimiertes Gas anzusehen ist, dem ein bestimmtes Volumen V_a zur Verfügung steht, kann folgende Zustandsgleichung geschrieben werden:

$$pV\left(1-\Theta^{\frac{1}{3}}\right) = NkT \quad (N = \text{Zahl der Mol./cm}^3)\,. \tag{4.30}$$

Dabei ist $\Theta = \frac{V_0}{V} = 1 - \frac{V_a}{V}$ mit dem kleinsten möglichen Volumen V_0. Bei dichter Packung der Moleküle in einer Flüssigkeit ist

$$1-\Theta^{\frac{1}{3}} \approx \frac{V_a}{3V}\,.$$

Die Zustandsgleichung nimmt dann die folgende Form an:

$$pV_a = 3NkT\,.$$

V_a ist gleich der Differenz zwischen dem jeweiligen von der Flüssigkeit eingenommenen Volumen und dem kleinstmöglichen Volumen. Unter Zugrundelegung dieser Zustandsgleichung ergibt sich für die Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit

$$a_{fl} = \frac{V}{V_a}\left(\frac{3\gamma_{fl}}{\gamma_g}\right)^{\frac{1}{2}} a_g\,, \tag{4.31}$$

wobei a_g die Schallgeschwindigkeit im Gas und $\gamma_{fl} = \frac{c_v + 3\,R}{c_v}$ ist. Hieraus lassen sich mit bekannten Werten der Schallgeschwindigkeit die Werte von V_a berechnen und mit den Werten vergleichen, die sich ergeben, wenn man

vom Volumen V der Flüssigkeit bei der Versuchstemperatur ihr Volumen V_{a0} bei 0° K subtrahiert. Die dabei zu beobachtende Übereinstimmung geht aus Tabelle 29 hervor.

Tabelle 29

Flüssigkeit	V_a, aus Schallmessungen	$V - V_{a_0}$
$CHBr_3$	19	20
CCl_4	28	20
C_6H_6	25	23

Weitere Versuche, die für eine Flüssigkeit auf Grund theoretischer Überlegungen charakteristischen Größen zu berechnen, führen zu wenig befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment, was in Anbetracht der Primitivität der verwendeten Zustandsgleichung auch durchaus verständlich ist. Vorstehende Arbeit wurde auch lediglich erwähnt, um den Leser auf diese Richtung in der Anwendung von Ultraschallmethoden hinzuweisen.

Ebenfalls fehlerhaft erscheint auch die in der amerikanischen Literatur [190] von EYRING [189] angegebene Methode zur Bestimmung des „freien" Volumens einer Flüssigkeit, die im folgenden kurz an Hand der Abb. 110 beschrieben sei. Die dort gezeichneten drei Moleküle A, B und C mögen auf einer Geraden in Richtung der Schallausbreitung liegen. EYRING nimmt nun an, daß der Schall sich innerhalb der Zwischenräume zwischen den Molekülen mit einer Geschwindigkeit fortpflanzt, die gleich der Schallgeschwindigkeit im Gas ist. Erfolgt ein Zusammenstoß, so überträgt sich der Schall fast sofort über eine Strecke, die gleich dem Moleküldurchmesser ist. Hat sich die Wellenfront um die Strecke

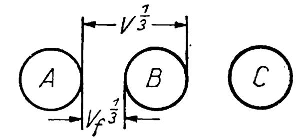


Abb. 110. Zur Definition des freien Volumens einer Flüssigkeit (nach EYRING)

$V_f^{\frac{1}{3}}$ fortgepflanzt, so bedeutet die erwähnte Annahme EYRINGS, daß in Wirklichkeit die Wellenfront sich gewissermaßen über die gesamte Strecke $V^{\frac{1}{3}}$ fortgepflanzt hat und folglich

$$\frac{a_{fl}}{a_g} = \left(\frac{V}{V_f}\right)^{\frac{1}{3}}$$

ist, mit den Schallgeschwindigkeiten der Flüssigkeit (a_{fl}) und des Gases (a_g). Auf Grund dieser Überlegungen läßt sich das auf ein Mol bezogene „freie" Volumen V_f der Flüssigkeit nach der Formel

$$V_f = \frac{V}{a_{fl}^3}\left(\frac{RT}{M}\gamma\right)^{\frac{3}{2}}$$

berechnen, worin V das Molvolumen der Flüssigkeit, T die absolute Temperatur, M das Molekulargewicht und γ das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v für den entsprechenden Dampf bedeuten.

Nun ist aber die Schallgeschwindigkeit in einer Flüssigkeit durch die zwischen den Molekülen bestehenden Wechselwirkungen bestimmt und darf daher nicht — wie dies im betrachteten Fall getan wird — als Summe zweier Geschwindigkeiten betrachtet werden, von denen die eine gleich der Schallgeschwindigkeit im Gas, die andere dagegen unendlich groß ist. Physikalisch ist eine derartige Anwendung von Ultraschallmessungen nicht gerechtfertigt.

Von DEBYE [191] stammt ein interessanter Vorschlag, auf der Grundlage von Ultraschallmessungen die Masse solvatierter Ionen zu bestimmen. Seiner Theorie zufolge muß durch die im Ultraschallfeld auftretenden hohen Beschleunigungen eine gewisse Trennung von Anionen und Kationen verschiedener Masse eintreten. Es kommt in der Schallwelle zu periodischen Ladungsanhäufungen und damit zur Entstehung eines Wechselpotentials. Die Größe Φ dieses Potentials kann angenähert [192] durch die Gleichung

$$\Phi = \frac{a_0 g m_H \sum \frac{p_j Z_j M_j}{\varrho_j}}{\varepsilon \sum \frac{p_j Z_j^2}{\varrho_j}} \cdot \frac{\frac{4\pi\lambda}{\omega D}}{\left[1 + \left(\frac{4\pi\lambda}{\omega D}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}} e^{i(\omega t - \sigma x - \Delta)} \tag{4.32}$$

zum Ausdruck gebracht werden, in welcher bedeuten:

$\Delta = \operatorname{arc\,tg}(\omega D/4\pi\lambda)$, a_0 die Amplitude der Schnelle und ω die Kreisfrequenz der Ultraschallwelle, g die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in der Lösung, $\sigma = \frac{\omega}{g}$, λ die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Lösung, D die Dielektrizitätskonstante des Wassers, m_H die Masse des Wasserstoffions, ε die Elementarladung, $p_1, p_2, \ldots, p_j, \ldots, p_n$ die in der Raumeinheit enthaltene relative Menge Ionen von der Valenz $Z_1, Z_2, \ldots, Z_j, \ldots, Z_n$ und dem Grammiongewicht $M_1, M_2, \ldots, M_j, \ldots, M_n$, gekennzeichnet durch die Reibungskoeffizienten $\varrho_1, \varrho_2, \ldots, \varrho_j, \ldots, \varrho_n$; x ist schließlich eine Koordinate, die die Lage der Elektrode bei dem jeweiligen Versuch angibt. Nach dieser Gleichung entsteht z. B. in einer $^1/_{1000}$ n-Lösung von KCl bei Einwirkung von Ultraschall mit einer Kreisfrequenz von $10^6\,\mathrm{s}^{-1}$ und einer Schallschnellenamplitude $= 1$ ein Wechselpotential, dessen Amplitude ungefähr $1\,\mu V$ beträgt, wenn die effektive Grammiondifferenz der Anionen und Kationen gleich 10 ist.

Versuche, den beschriebenen Effekt experimentell nachzuweisen, verliefen zunächst erfolglos. Erst in jüngster Zeit wurde eine Arbeit von YEAGER, BUGOSH, HOVORKA und MCCARTHY [193] veröffentlicht, wonach deren Verfassern die Messung eines Wechselpotentials gelungen sein soll, das bei Beschallung einer Lösung infolge teilweiser Trennung der Ionen entstand.

Zu diesem Zweck erzeugten die Verfasser in einem besonderen, den Elektrolyten enthaltenden Gefäß eine stehende Schallwelle von der Frequenz 265,5 kHz und maßen in der Flüssigkeit die Potentialdifferenz zwischen einer geerdeten festen und einer verschiebbaren Meßelektrode, deren Abmessungen unter der Wellenlänge des verwendeten Ultraschalls lagen. Um aus dem Meßergebnis den durch elektromagnetische Induktion verursachten Anteil des Wechselpotentials eliminieren zu können, wurde außerdem noch das Potential einer weiteren, mit der Meßelektrode identischen Kontrollelektrode gemessen, die lediglich noch mit einer dünnen Isolierschicht überzogen war und infolgedessen nur ein durch Induktion bedingtes Potential besitzen konnte. Die Beobachtung der Potentialunterschiede erfolgte mittels Kathodenstrahloszillograph. Es erwies sich, daß das durch die stehende Ultraschallwelle bedingte Potential im Unterschied zu dem durch Induktion entstehenden den Charakter einer periodischen Funktion des Abstandes zwischen Elektrode und Schallgeber besaß. Auf einen Vergleich der auf diesem experimentellen Wege gefundenen Potentialdifferenzen mit der theoretisch zu erwartenden mußte allerdings wegen der Unmöglichkeit, die Schallschnellenamplitude zu messen, verzichtet werden.

Die Meßelektrode zeigte bei diesen Versuchen ein etwa um den Faktor 10 höheres Potential als die mit der Isolierschicht überzogene Kontrollelektrode.

Als indirekter Beweis dafür, daß es sich hier tatsächlich um den erwarteten Effekt handelt, können folgende zwei Umstände angeführt werden:

1. die mit der Theorie übereinstimmende, aus Tabelle 30 ersichtliche Unabhängigkeit des beobachteten Potentials von der elektrischen Leitfähigkeit oder, anders gesagt, von der Konzentration der Lösung,

   und

2. die phasenmäßige Übereinstimmung zwischen den beobachteten Potentialschwankungen und den Änderungen der Schallschnellenamplitude.

Tabelle 30

Elektrolyt	Spez. Leitfähigkeit $Ohm^{-1}\ cm^{-1} \cdot 10^4$	Konzentration (Normalität) der Lösung $\times 10^3$	Potential (Relativwerte)
KCl	7,57	5,26	10
KCl	0,706	0,474	12
KOH	6,39	2,4	15
LiCl	7,6	6,6	9
LiCl	0,65	0,56	11

Der Idee nach verwandt mit obigen Messungen ist die Anwendung des Ultraschalls zur Untersuchung der durch Druck- und Temperaturänderungen verursachten Potentialschwankungen an der Wasserstoffelektrode [194] sowie des

Einflusses schneller Temperatur- und Druckänderungen auf die elektrische Leitfähigkeit von Elektrolyten [361]. Wie schon erwähnt, erweist sich die molekulare Schallgeschwindigkeit bei verschiedenen chemisch-physikalischen Untersuchungen insofern als besonders nützliche Größe, als sie temperaturunabhängig ist und additiven Charakter hat. Es lag daher nahe, festzustellen, ob diese Eigenschaften der molekularen Schallgeschwindigkeit auch für Lösungen Gültigkeit haben. Wie Versuche ergaben [38], stellt die molekulare Schallgeschwindigkeit auch in Lösungen verschiedener Stoffe tatsächlich eine temperaturunabhängige Größe dar. Dies zeigt in anschaulicher Weise das Diagramm Abb. 111, in dem die molekulare Schallgeschwindigkeit über der Temperatur aufgetragen ist.

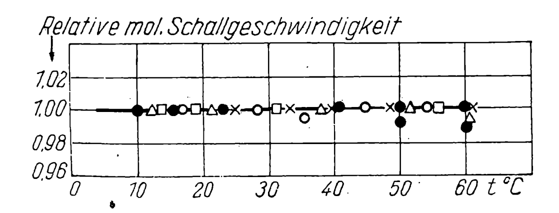


Abb. 111. Temperaturabhängigkeit der molekularen Schallgeschwindigkeit in Lösungen verschiedener Stoffe: ● Kampfer in CCl_4; ○ Diphenylamin in CCl_4; □ Azobenzol in CCl_4; △ Azobenzol in C_6H_6

Somit gelten die Beziehungen zwischen Schallgeschwindigkeit und Dichte nicht nur für Flüssigkeiten, die aus nur einer Komponente bestehen, sondern auch für flüssige Mischphasen. Wie Abb. 112 erkennen läßt, ändert sich in einer Lösung von Naphthalin in Tetrachlorkohlenstoff die Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur, wenn auch nur wenig, so doch aber mit einer bestimmten Gesetzmäßigkeit. Die Ursache hierfür dürfte darin zu sehen sein, daß im

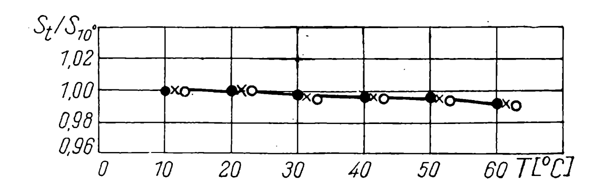


Abb. 112. Temperaturabhängigkeit der molekularen Schallgeschwindigkeit in Naphthalinlösungen

Naphthalin-CCl_4-Gemisch instabile Produkte der Anlagerung von CCl_4-Molekülen an Naphthalinmolekülen vorhanden sind, und zwar in ähnlicher Art, wie sie von CCl_4-Molekülen mit Benzol gebildet werden. Interessant war dabei, nun

festzustellen, ob die molekulare Schallgeschwindigkeit auch hier die für sie charakteristischen additiven Eigenschaften aufweist.

Tabelle 31

Zusammensetzung der Lösung	S_{exp}	S_{rech}
CCl_4	941	920
1 Np-p Lösung von Naphthalin in CCl_4	1017	1006
1,5 Np-p Lösung von Naphthalin in CCl_4	1070	1054
2,0 Np-p Lösung von Naphthalin in CCl_4	1112	1104
2,5 Np-p Lösung von Naphthalin in CCl_4	1170	1156

Tabelle 31 enthält hierzu eine Gegenüberstellung experimentell ermittelter Werte der molekularen Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Flüssigkeiten mit Werten, wie sie die Rechnung unter Voraussetzung additiven Charakters der molekularen Schallgeschwindigkeit ergibt. Man erkennt, daß innerhalb der Fehlergrenzen des Versuchs die molekulare Schallgeschwindigkeit in Lösungen tatsächlich eine additive Funktion der Zusammensetzung der Lösung darstellt.

Mit dem Molekulargewicht des Lösungsmittels M_0, dem Molekulargewicht des Gelösten M_1, den Gewichtsmengen von Lösungsmittel und Gelöstem m_0 und m_1, der Schallgeschwindigkeit in der Lösung a und der Dichte der Lösung ϱ läßt sich folgende annähernd zutreffende Gleichung ansetzen:

$$M_1 \approx \frac{m_1}{\frac{m_1 + m_0}{\varrho S_0} a^{\frac{1}{3}} - \frac{m_0}{M_0}}, \qquad (4.33)$$

worin S_0 die molekulare Schallgeschwindigkeit im reinen Lösungsmittel bedeutet. Es ergibt sich somit die Möglichkeit, durch Messung der Schallgeschwindigkeit und der Dichte einer verdünnten Lösung annähernd das Molekulargewicht des gelösten Stoffes zu bestimmen. Der Fehler beträgt hierbei nicht mehr als 10%. Von Vorteil ist gegenüber anderen Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung, daß durch die Ultraschallmessung keine Veränderungen im untersuchten System hervorgerufen werden.

Von Weissler, Fitzgerald und Resnick wird noch ein weiteres, ebenfalls auf Ultraschallmessungen basierendes Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung angegeben [195]. Wie der Versuch zeigt, besteht in den homologen Reihen eine lineare Abhängigkeit zwischen (beliebigen) zwei der folgenden physikalischen Größen: molekularer Schallgeschwindigkeit, Molekularrefraktion, molekularer oder Souders-Viskosität I $\left(\text{definiert als } I = (2{,}9 + \log\log\eta)\,\frac{M}{\varrho}\right)$, molekularer Magnetorotation, Parachor, kritischem Volumen und van der Waalsschen Konstanten b. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, verschie-

dene Formeln zur Berechnung des Molekulargewichts aufzustellen, von denen nachstehend einige wiedergegeben seien:

$$M = \frac{B\varrho}{a^{\frac{1}{3}} - A\frac{n^2-1}{n^2+2}}, \tag{4.34}$$

$$M = \frac{B'\varrho}{a^{\frac{1}{3}} - A'(2{,}9 + \lg\lg\eta)}, \tag{4.35}$$

$$M = \frac{B''\varrho}{\frac{n^2-1}{n^2+2} - A''(2{,}9 + \lg\lg\eta)}. \tag{4.36}$$

Es bedeuten: a die Schallgeschwindigkeit, ϱ die Dichte, n den Brechungsindex, A und B zwei empirisch zu bestimmende Konstanten, die jeweils für die ganze homologe Reihe Gültigkeit haben. Eine Nachprüfung der aufgeführten Formeln erfolgte an der Reihe der Polyäthylenglykole, die Gemische mit den mittleren Molekulargewichten 200, 300, 400 und 600 darstellen. Die Konstanten A und B wurden aus den für die Glieder niederer Ordnung bekannten physikalischen Daten*) bestimmt und anschließend die Molekulargewichte der Polymere aus Messungen der Schallgeschwindigkeiten, Dichten und Brechungsindizes ermittelt. Die so gefundenen Werte wurden mit den kryoskopisch oder aus der Viskosität (nach Staudinger) bestimmten Molekulargewichten verglichen, wobei eine befriedigende Übereinstimmung der auf verschiedene Art bestimmten M-Werte festgestellt werden konnte.

Außer den bisher beschriebenen Ultraschalluntersuchungen an Gemischen im Gleichgewichtszustand liegen weitere Arbeiten vor, die sich mit der Anwendung des Ultraschalls zur Untersuchung verschiedenster reaktionskinetischer Probleme in flüssigen Phasen beschäftigen.

Obwohl schon mehrfach versucht wurde [51, 197], die Kinetik chemischer Reaktionen mit Ultraschallmethoden zu untersuchen, haben sich doch erst mit der von S. J. Sokolow [54] ausgearbeiteten äußerst genauen Methode zur Bestimmung geringer Änderungen der Schallgeschwindigkeit in Lösungen Aussichten auf eine erfolgreiche Anwendung von Ultraschallmessungen in dieser Richtung eröffnet. Bei Schallausbreitung in einem reaktionsfähigen Medium ist mit einer Dispersion der Schallgeschwindigkeit zu rechnen [196]. Durch Beschallung und dauernde Messung der Schallgeschwindigkeit und -absorption ist dem Forscher ein Mittel in die Hand gegeben, den Reaktionsprozeß laufend zu verfolgen, da sich beide Größen während des Reaktionsablaufs ändern. Das erwähnte Sokolowsche Verfahren [54] läßt sich, unabhängig von der Transparenz des Mediums, unter den verschiedensten Bedingungen bei gasförmigen,

*) Molekulare Schallgeschwindigkeit und Molekularrefraktion. (Anmerkung des Übersetzers.)

flüssigen und festen Phasen anwenden. Zeitlich gesehen, ist es sowohl für langsam verlaufende chemische Umsetzungen als auch für äußerst kurze Reaktionszeiten in der Größenordnung von Mikrosekunden brauchbar. Die Intensität des Ultraschalls wird so gewählt, daß dieser selbst keinen Einfluß auf die Kinetik der Reaktion ausüben kann; auch die Frequenz ist den jeweiligen Gegebenheiten anzupassen. Möglicherweise wird man mit dieser Methode nicht nur Reaktionsgeschwindigkeiten messen, sondern auch ein konkretes Bild des Reaktionsmechanismus gewinnen können. Dabei mag in erster Linie an die Kettenreaktionen gedacht sein, bei denen mitunter noch Unklarheiten über das Schema der Reaktionskette bestehen, insbesondere dann, wenn die Zwischenprodukte nur kurze Lebensdauer haben.

SOKOLOW führt als Beispiel [54] die Reaktion des Phosphors mit freiem Sauerstoff an, wobei zwei verschiedene Reaktionswege denkbar sind, nämlich

$$\begin{aligned} P_4O + O_2 &= P_4O_2 + O, \\ O + P_4 &= P_4O \\ P_4O + O_2 &= P_4O_2 + O \end{aligned} \qquad \text{oder} \qquad \begin{aligned} P_4O + O_2 &= P_4O_3, \\ P_4O_3 + P_4 &= P_4O_2 + P_4O \\ P_4O + O_2 &= P_4O_3. \end{aligned}$$

O und P_4O sind die aktiven Zentren, während als primäres Produkt das niedrigste Oxyd des Phosphors, P_4O_2, auftritt. Es ist anzunehmen, daß je nach Reaktionsweg die Schallgeschwindigkeit unterschiedliche Werte aufweisen und daran den Reaktionsmechanismus erkennen lassen wird.

Als besonders wirkungsvoll dürfte sich dieses Verfahren bei der Untersuchung von Polymerisationsvorgängen erweisen, da hier mit besonders auffälligen Veränderungen der elastischen Eigenschaften des Mediums im Verlauf der Reaktion zu rechnen ist.

Berechnungen ergaben, daß der Ultraschall selbst auf die Reaktionsgeschwindigkeit nur von sehr geringem Einfluß ist, wenn seine Frequenz klein gegen die der Molekülschwingungen und die Intensität des Ultraschallfeldes nicht größer als 10^6—10^7 erg ist. Untersucht wurden nach dieser Methode folgende Reaktionen:

1. Die Polymerisation des Methacrylsäureesters unter Einwirkung eines Katalysators bei 50° C und
2. die Inversion des Rohrzuckers.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Abb. 113 wiedergegeben, die die Schallgeschwindigkeit als Funktion der Zeit darstellt. Bemerkenswert ist der eigenartige Verlauf der Kurven, wozu der Verfasser jedoch leider keine Erläuterungen gibt.

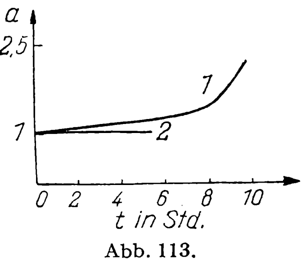


Abb. 113. Änderung der Schallgeschwindigkeit im Verlauf einer chemischen Reaktion (nach S. J. SOKOLOW)

Ein Verfahren zur Untersuchung der Diffusion zweier Flüssigkeiten wurde unlängst von KANNUNA beschrieben [199]. Die von ihm benutzte Anordnung ist in Abb. 114 schematisch dargestellt. Das Licht einer Quecksilberlampe S wird nach Durchgang durch das Filter F auf die kreisförmige Öffnung einer

Blende D fokussiert und dann durch die Linse O_1 auf den Schirm E_1 geworfen. Dieser besitzt sechs in 3 mm Abstand voneinander angeordnete vertikale Spalte von je 0,1 mm Breite und 0,2 mm Höhe. Mit der Linse O_2 wird der Schirm E_1 auf einem zweiten Schirm E_2 bzw. einer photographischen Platte abgebildet. Zur

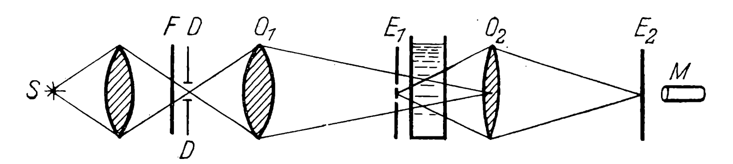


Abb. 114. Anordnung zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen mit Ultraschall

Kontrolle der Scharfeinstellung dient das Mikroskop M. Um eine Beeinflussung des Diffusionsprozesses durch das Ultraschallfeld möglichst zu vermeiden, wurde der Ultraschallgeber nur für die Dauer der Belichtung eingeschaltet. Zur Temperaturkonstanthaltung wurde das Gefäß mit den beiden Flüssigkeiten in einen Aluminiumblock von 17,5 kg Gewicht eingesetzt. Als Schallgeber diente eine seitlich an das Meßgefäß angekittete runde Piezoquarzplatte von 20 mm Durchmesser. Die Frequenz der Ultraschallschwingungen betrug 7,5 MHz. Der Meßvorgang selbst bestand darin, daß in bestimmten Zeitabständen die Beugungsbilder aller Spalte gleichzeitig photographiert wurden. Aus den auf diese Weise festgehaltenen Lageveränderungen der Spaltbilder konnte zunächst die entsprechende Änderung der Schallgeschwindigkeit und dann die diffusionsbedingte Änderung der Konzentration berechnet werden, da diese in eindeutigem Zusammenhang mit der Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit steht. Wenngleich in der zitierten Arbeit auch darauf hingewiesen wird, daß eine Mischwirkung durch den Ultraschall nicht ausgeübt wurde und dieser somit den Diffusionsprozeß nicht beeinflussen konnte, ist doch die Brauchbarkeit des Verfahrens in der beschriebenen Form für genaue Messungen stark anzuzweifeln. Seine Weiterentwicklung müßte in folgenden drei Richtungen erfolgen: 1. Verwendung von Quarzplatten, die eine bessere Homogenität des Ultraschallfeldes gewährleisten; 2. Vergrößerung des Spaltabstandes, um größere Konzentrationsunterschiede zu erfassen und 3. Verwendung höherer Flüssigkeitssäulen, wodurch der Diffusionsvorgang den gewöhnlich der Theorie zugrunde liegenden Bedingungen nähergebracht werden soll.

Über Fragen der Ultraschallausbreitung in Lösungen sind bisher zahlreiche Arbeiten veröffentlicht worden. Die Erklärung hierfür ist in der großen Bedeutung zu suchen, die die Lehre von den Lösungen für Physik und physikalische Chemie besitzt.

Jede brauchbare neue Methode zur Untersuchung von Flüssigkeiten ist deshalb von großem Wert.

W. W. Tarassow und Mitarbeiter [200] gehörten zu den ersten, die Ultraschall zur Untersuchung von Lösungen anwandten. Sie bestimmten die Aus-

breitungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in einer Reihe von Gemischen, u. a. in den Systemen Phenol—Wasser, Äthylalkohol—Wasser, Methyläthylketon—Wasser, Aceton—Pyrogallol und Äthylacetat—Anilin.

Aus den gefundenen Schallgeschwindigkeitswerten und Dichten der untersuchten Systeme wurden die Kompressibilitätswerte berechnet. Dabei ergab sich für einige Gemische ein anomaler Verlauf der Kompressibilität mit der Zusammensetzung des Gemisches, und zwar wiesen die entsprechenden Kurven scharf ausgeprägte Minima auf, wie dies z. B. Abb. 115 für ein Gemisch von Methyläthylketon und Wasser zeigt. Naheliegend war, die Erklärung hierfür in der Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung in der Lösung zu suchen. Untersuchungen an den Systemen Äthylacetat—Anilin und Pyrogallol—Aceton haben diese Vermutung auch bestätigt. Bekanntlich sind in der ersten Mischung Verbindungen mit einer molaren Zusammensetzung von 3:1, 3:2 und 1:1 enthalten, während die zweite Verbindungen mit einer molaren Zusammensetzung von 1:2 enthält. Wie nun aus den (derselben Arbeit entnommenen) Abbildungen 116 und 117 hervorgeht, weisen die Kompressibilitätskennlinien der untersuchten Flüssigkeitsgemische gerade an den Stellen scharf ausgeprägte Minima auf, die der prozentualen Zusammensetzung oben erwähnter Verbindungen entsprechen.

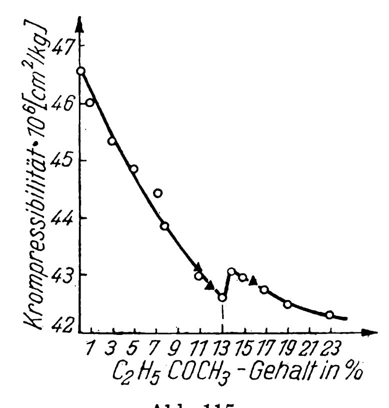


Abb. 115. Kompressibilität eines Gemisches von Methyläthylketon und Wasser

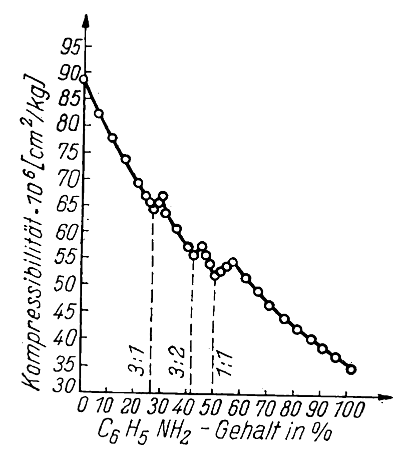


Abb. 116. Kompressibilität eines Gemisches von Äthylacetat und Anilin

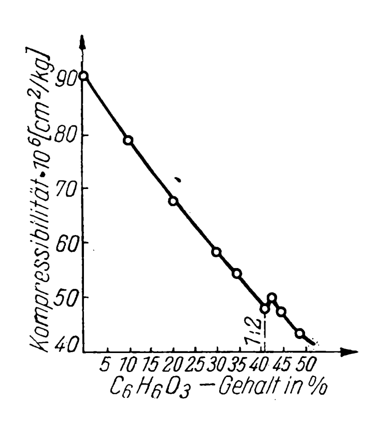


Abb. 117. Kompressibilität eines Gemisches von Pyrogallol und Aceton

Später wurden von vielen Forschern Schallgeschwindigkeits- und Absorptionsmessungen an Flüssigkeitsgemischen vorgenommen, um sich Aufklärung über deren physikalisch-chemische Eigenschaften zu verschaffen [1, 201—204, 205, 209, 352, 362]. Dabei wurden in einigen Fällen Anomalien in der Art der von TARASSOW beobachteten festgestellt.

So hat I. G. MICHAILOW bei Untersuchungen der Schallgeschwindigkeit in einem Gemisch von Ameisensäure und Wasser [201] einen anomalen Verlauf der Schallgeschwindigkeitskurve als Funktion des Mischungsverhältnisses bei einer molaren Säurezusammensetzung Säure—Wasser von 1:1 und 1:2 beobachtet. Nähere Untersuchungen ergaben dazu, daß eine ganze Reihe weiterer Eigenschaften dieses Gemisches, wie z. B. Dichte, Viskosität, elektrische Leitfähigkeit, Oberflächenspannung u. a. m., sich ebenfalls bei den gleichen Säurekonzentrationen mehr oder weniger scharf ändern. MICHAILOW schließt hieraus auf die Existenz zweier stabiler Verbindungen, nämlich $HCOOH \cdot H_2O$ und $HCOOH \cdot 2H_2O$.

Weiterhin wurde festgestellt, daß in vielen Flüssigkeitsgemischen, die keine derartige sprunghafte Änderung der Schallgeschwindigkeit bzw. Kompressibilität bei Konzentrationsänderung aufweisen, doch ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes Maximum der Schallgeschwindigkeit bzw. Minimum der Kompressibilität bei einer bestimmten Zusammensetzung des betreffenden Gemisches besteht.

Durch Temperaturerhöhung kann das Maximum der Schallgeschwindigkeitskurve zum Verschwinden gebracht werden. Beobachtet wurden derartige Maxima bei wäßrigen Alkohollösungen, vielen organischen Verbindungen und wäßrigen Lösungen von Mineralsäuren [203, 206, 207]. In allen Fällen liegt das Maximum der Schallgeschwindigkeit — wie aus Abb. 118 ersichtlich — bei Konzentrationen des gelösten Stoffes von 20 bis 40%. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Maximum etwas unter gleichzeitiger Verflachung. Man kann eine Verschiebung des Maximums auch dadurch erreichen, daß man dem binären Gemisch eine dritte Komponente zusetzt, die in wäßriger Lösung kein Maximum der Schallgeschwindigkeit ergibt. So wird z. B. bei einer wäßrigen Lösung von Äthylalkohol das Maximum stark verschoben durch Zusatz verschiedener Mengen von NaCl (Abb. 119) [206].

Bei wäßrigen Lösungen von Äthylalkohol weist die temperaturbedingte Verschiebung des Maximums der Schallgeschwindigkeit insofern eine beachtenswerte Eigentümlichkeit auf, als die für verschiedene Temperaturen gültigen Schallgeschwindigkeitskurven so gegeneinander verschoben sind (Abb. 120), daß sie sich alle bei einem bestimmten Konzentrationswert, und zwar bei einem Alkoholgehalt von 17 Gewichtsprozent, schneiden, die Schallgeschwindigkeit bei dieser Konzentration also temperaturunabhängig ist. Diesem Umstand kommt eine unmittelbare praktische Bedeutung zu, da es in manchen Fällen wünschenswert ist, eine Flüssigkeit zu haben, in der die Schallgeschwindigkeit unabhängig von der Temperatur ist.

Wir sind der Meinung, daß die Entstehungsursachen der Schallgeschwindigkeitsmaxima anderer Natur sind als die der zuerst besprochenen plötzlichen Änderungen der Schallgeschwindigkeit mit der Konzentration. Beachtenswert sind zwei Besonderheiten der Maxima — nämlich einmal der Umstand, daß sie nur in wäßrigen Lösungen zu beobachten sind und weiterhin die Tatsache, daß sie selbst für recht verschiedene Stoffe ungefähr bei der gleichen Lösungs-

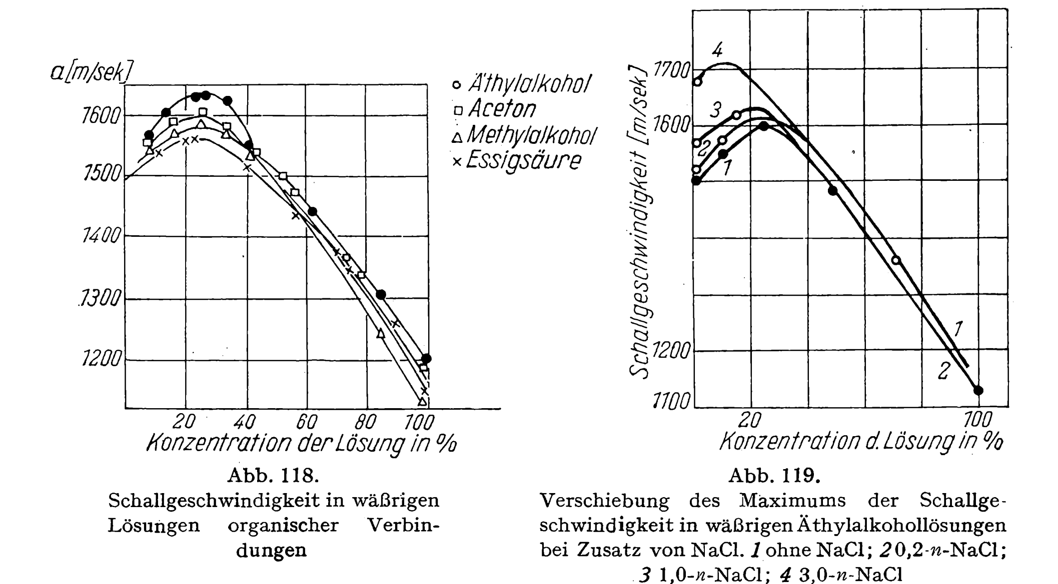


Abb. 118.
Schallgeschwindigkeit in wäßrigen Lösungen organischer Verbindungen

Abb. 119.
Verschiebung des Maximums der Schallgeschwindigkeit in wäßrigen Äthylalkohollösungen bei Zusatz von NaCl. *1* ohne NaCl; *2* 0,2-*n*-NaCl; *3* 1,0-*n*-NaCl; *4* 3,0-*n*-NaCl

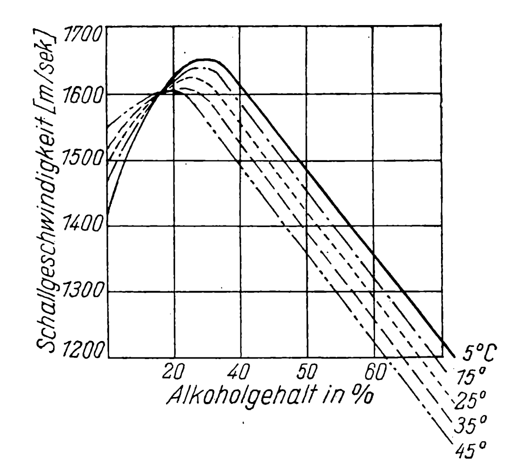


Abb. 120. Änderung der Schallgeschwindigkeit mit der Temperatur in wäßrigen Äthylalkohollösungen verschiedener Konzentration

konzentration auftreten. Dadurch liegt es nahe, die Entstehungsursachen der Maxima in strukturellen Besonderheiten des Wassers zu suchen, nicht aber darin, daß die Moleküle der Lösungskomponenten miteinander irgendwelche mehr oder weniger stabile Verbindungen eingehen.

Zweifellos können Untersuchungen der Schallausbreitung in Lösungen zur Klärung der zwischen den Lösungskomponenten bestehenden Wechselwirkungen beitragen. Dabei kommt es sehr darauf an, die Schallgeschwindigkeit besonders genau in dem Konzentrationsbereich zu messen, in dem mit einer Entstehung von Verbindungen gerechnet werden kann. Bei Messungen in Gemischen von stark unterschiedlicher Zusammensetzung können die in diesen Fällen zu beobachtenden Anomalien dazu führen, daß die entstehenden Verbindungen nicht bemerkt werden. Immerhin ist mit einer weitgehenden Anwendung derartiger akustischer Messungen bei chemisch-physikalischen Untersuchungen an Lösungen zu rechnen.

Die somit bestehende Möglichkeit, Aufschluß über die zwischen den Komponenten eines Flüssigkeitsgemisches bestehenden Wechselwirkungen durch Untersuchungen der Kompressibilität zu erhalten, welche ihrerseits wiederum aus Schallmessungen an der Lösung ermittelt werden kann, führte verständlicherweise zum Erscheinen einer großen Anzahl von Arbeiten, die Schallgeschwindigkeitsmessungen in Lösungen der verschiedensten Stoffe zum Gegenstand haben [1, 208, 210].

Am eingehendsten sind bisher die Lösungen von Elektrolyten untersucht worden [1]. Versuche ergaben, daß in erster Annäherung die Schallgeschwindigkeit in wäßrigen Lösungen von Elektrolyten linear mit der Konzentration des gelösten Stoffes wächst [208], wie dies Abb. 121 erkennen läßt.

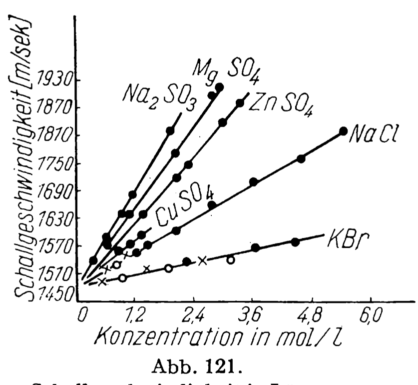


Abb. 121. Schallgeschwindigkeit in Lösungen starker Elektrolyten

Nach Prosorow [208, 211] gilt für die adiabatische Kompressibilität der Lösung eines Elektrolyten das Gesetz

$$\beta = \beta_0 + AC + BC^{\frac{3}{2}}, \qquad (4.37)$$

worin β_0 die adiabatische Kompressibilität des reinen Lösungsmittels, C die molare Konzentration, sowie A und B Konstanten sind, für die folgende Gleichungen gelten:

$$A = 0{,}001\,(K_0 - \beta_0 \Phi_0)$$

und

$$B = 0{,}001 \left[\left(\frac{\partial K}{\partial \sqrt{c}} \right)_0 + \beta_0 \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \sqrt{c}} \right)_0 \right].$$

K ist die scheinbare molare Kompressibilität, die die Änderung der Kompressibilität der Lösung gegenüber dem Lösungsmittel, bezogen auf 1 Mol des

gelösten Stoffes, angibt, während K_0 dieselbe Größe für eine unendlich verdünnte Lösung darstellt. Φ und Φ_0 sind die scheinbaren Molvolumina der untersuchten Lösung und der gleichen Lösung bei unendlicher Verdünnung.

Wegen der Kleinheit der Größe B in Gl. (4.37) läßt sich die Kompressibilität der Lösung eines Elektrolyten in angenäherter Weise durch die Beziehung

$$\beta = \beta_0 + AC \tag{4.38}$$

wiedergeben. Dies ist insofern von besonderer Bedeutung, als man daraus schließen kann, daß die Abweichung der Kompressibilität der Lösung von der des reinen Lösungsmittels proportional der Konzentration des Elektrolyten in der betreffenden Lösung oder, anders gesagt, proportional der Anzahl der in der Lösung enthaltenen Ionen ist.

Für den Mechanismus der Kompressibilitätsänderung beim Zusatz von Elektrolytionen zum Lösungsmittel läßt sich folgende naheliegende Erklärung geben:

Ausgehend von der Vorstellung, daß die Ionen in ein Dielektrikum, nämlich Wasser, eingebettet sind, das die Dielektrizitätskonstante ε besitzt, läßt sich die Größe des von einem Ion im Elementarvolumen Wasser induzierten elektrischen Moments berechnen. Nimmt man weiterhin an, daß die Ladung e eines Ions ein kugelsymmetrisches Feld erzeugt, so kann die auf ein Elementarvolumen des umgebenden Wassers einwirkende Kraft und damit der Druck p ermittelt werden, der durch die Einwirkung des elektrostatischen Feldes des Ions in dessen Umgebung auftritt. Elementare Berechnungen ergaben hierzu [212] folgende Beziehung

$$p = \frac{\varepsilon - 1\, e^2}{8\pi\varepsilon^2 r^4} \tag{4.39}$$

mit dem Abstand r vom Mittelpunkt des Ions.

Erschwerend für die Anwendung dieser Formel wirkt sich die Unbestimmtheit des Begriffes „Dielektrizitätskonstante" in den Fällen aus, wenn es sich — wie im vorliegenden Fall — um elektrische Felder von Ionen handelt. Beim Einsetzen des ε-Wertes ist zu beachten, daß einerseits die Ausrichtung der Wassermoleküle im elektrostatischen Feld den ε-Wert verkleinert, andererseits aber die Druckerhöhung auch einen Anstieg der Dielektrizitätskonstanten zur Folge hat. Mit einem als Richtwert angenommenen $\varepsilon = 10$ ergeben sich für verschiedene Abstände vom Mittelpunkt des Ions Drücke, wie sie in Tabelle 32 zusammengestellt sind.

Wie aus den Werten der Tabelle zu ersehen ist, nimmt der Druck mit zunehmender Entfernung vom Mittelpunkt des Ions äußerst schnell ab, so daß er in einer Entfernung von $r = 5$ Å nur noch 0,16% des Wertes aufweist, den er bei $r = 1$ Å besaß. Das Vorhandensein derartig stark komprimierter, die einzelnen Ionen der gelösten Substanz umgebender Flüssigkeitshüllen muß sich

irgendwie auf die Eigenschaften der Lösung und insbesondere deren Kompressibilität auswirken.

Tabelle 32

r [Å]	Druck [at]
1	79000
2	4937
3	975,2
4	308,0
5	126,4
8	19,3
10	7,9

DEBYE ist, auf den geschilderten Gedankengängen aufbauend, zu einem etwas anders lautenden (s. Gl. (4.38)) Ausdruck für die Kompressibilität gekommen, nämlich:

$$\beta = \beta_0 (1 - 11{,}25\, n r_0^3). \tag{4.40}$$

Darin bedeuten β und β_0 die Kompressibilitäten der Lösung und des Lösungsmittels, n die Anzahl der Ionen pro cm³ und r_0 den wirksamen Radius

$$r_0^4 = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi\varepsilon^2} \frac{e^2}{p_0}. \tag{4.41}$$

Mit den angenommenen Werten $p_0 = 6800$ at (charakteristischer Druck nach BRIDGMAN) und $\varepsilon = 81$ ergibt sich für einen 1-1-wertigen Elektrolyten $r_0 = 1{,}13 \cdot 10^{-8}$ cm und

$$\beta = \beta_0 (1 - 16{,}4 \cdot 10^{-24} n). \tag{4.42}$$

Der experimentell gefundene [213] Wert des bei n stehenden Koeffizienten beträgt $92 \cdot 10^{-24}$ cm³ und stimmt somit größenordnungsmäßig mit dem in Gl. (4.42) angeführten Wert überein.

A. PASSYNSKI [214] hat unter Zugrundelegung vorstehender Überlegungen die Solvatation von Elektrolyten aus Ultraschallmessungen bestimmt. Bekanntlich [215] nimmt die Kompressibilität mit steigendem Druck merklich ab, so daß sie für viele Flüssigkeiten bei einer Drucksteigerung von 1 bis auf 12000 at durchschnittlich bis auf 6—7% ihres ursprünglichen Wertes zurückgeht.

Aus den im Schrifttum vorhandenen Angaben ergibt sich durch Extrapolation, daß in unmittelbarer Nähe des Ions die Kompressibilität des Wassers vom Wert $\beta = 45{,}3 \cdot 10^{-6}$ bis auf $\beta = 2{,}9 \cdot 10^{-6}$ sinkt. Diese starke Kompressibilitätsabnahme ist aber, wie schon erwähnt, auf eine äußerst dünne, direkt an dem Ion anliegende Lösungsmittelhülle von etwa 1 bis 2 Moleküldurchmessern Stärke beschränkt. PASSYNSKI nimmt nun in seinen Betrachtungen bedingt an, daß die Solvathülle durch das „wirksame Solvatvolumen" ersetzt werden kann, innerhalb dessen die Kompressibilität gleich Null ist, während sie in der übrigen

Lösungsmenge gleich der Kompressibilität des reinen Lösungsmittels ist. Mit dieser Annahme berechnet PASSYNSKI dann die Solvatation von Elektrolytlösungen auf Grund deren akustisch gemessener Kompressibilitäten.

Bezeichnet man mit β und β_0 die Kompressibilitäten der Lösung und des Lösungsmittels sowie mit α den inkompressiblen Teil des Lösungsmittels, so ergibt sich

$$\beta = \beta_0 (1 - \alpha)$$

und daraus

$$\alpha = 1 - \frac{\beta}{\beta_0}.$$

Enthalten 100 g Lösung G g gelöste Substanz, so läßt sich die in Gramm Lösungsmittel pro Gramm gelöster Substanz ausgedrückte Solvatation h nach der Gleichung

$$h = \frac{\left(1 - \frac{\beta}{\beta_0}\right)(100 - G)}{G} \tag{4.43}$$

berechnen. Demzufolge kommt PASSYNSKI auf Grund von Messungen der Ultraschallgeschwindigkeit in den untersuchten Lösungen sowie Dichtemessungen zu folgenden Solvatationszahlen:

Tabelle 33

Ion	Solvatationszahl	Ion	Solvatationszahl	Ion	Solvatationszahl
H^+	1—2	Mg^{++}	16	F^-	2
Li^+	5—6	Ba^{++}	16	Cl^-	0—1
Na^+	6—7	Be^{++}	8	Br^-	0
K^+	6—7	Al^{+++}	31	J^-	0

Die so gefundenen Solvatationszahlen weichen in einigen Fällen von denjenigen Werten ab, die auf Grund anderer chemisch-physikalischer Eigenschaften des Ions zu erwarten wären. Als Ursache hierfür dürfte die ungewöhnliche Definition des Begriffes „Solvathülle" als Schicht, die infolge Deformation durch das elektrische Feld des Ions inkompressibel ist, anzusehen sein.

Außer elektrostatischen Feldern von Ionen kommen auch noch Dipolfelder als Ursache für ein verändertes Verhalten des Lösungsmittels in Frage. Der ihnen zuzuschreibende Druck läßt sich [211] nach der Gleichung

$$p_{dip} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi\varepsilon^2} \frac{\mu^2}{r^6}, \tag{4.44}$$

berechnen, in welcher μ das konstante Dipolmoment bedeutet.

Man erkennt aus der Gleichung, daß in der Umgebung eines Dipols der Druck wesentlich schneller abnimmt, als dies in der Umgebung eines Ions der Fall ist. Infolgedessen erscheint hier auch das Solvatvolumen, definiert als das den Dipol umhüllende inkompressible Lösungsmittelvolumen, noch enger begrenzt als im Fall des Ionenfeldes.

Der vom Dipol in der ihn umgebenden Lösungsmittelhülle erzeugte Druck als solcher liegt in der gleichen Größenordnung wie der von einem Ion verursachte.

Somit treffen die für die akustische Bestimmung der Solvatation von Elektrolyten gültigen Voraussetzungen im wesentlichen auch dann zu, wenn die gelöste Substanz in der Lösung in Form von Dipolen vorliegt. PASSYNSKI [216] hat hiervon ausgehend die Solvatation von Nichtelektrolyten bestimmt. Seine auf Messungen der Ultraschallgeschwindigkeit beruhenden Untersuchungen betrafen die Solvatation von Alkoholen, Fettsäuren, Kohlehydraten, Aminosäuren und einigen anderen organischen Verbindungen.

Aus der Messung von Ultraschallgeschwindigkeit und Dichte von Lösungen verschiedener Konzentration und den daraus berechneten Solvatationswerten kann man durch Extrapolation den Solvatationsgrenzwert ermitteln, der einer unendlich verdünnten Lösung entspricht. Wie Versuche zeigten, ist die Größe dieser „Grenzsolvatation" kennzeichnend für bestimmte, im Molekül des betreffenden Nichtelektrolyten enthaltene Gruppen, und zwar vielfach unabhängig vom sonstigen Aufbau des Moleküls. Tabelle 34 bringt hierzu eine Gegenüberstellung von Werten der Grenzsolvatation, wie sie einerseits sich aus Ultraschallmessungen ergeben und andererseits nach anderen chemisch-physikalischen Methoden (eingeklammerte Zahlen) bestimmt wurden [217].

Tabelle 34

Gruppe	Solvatationszahl
— OH	2—3 (3)
— COOH	3—4 (4)
$>$ CO	2 (2)
— COH	2 (2)
— NH_2	1 (3)
$>$ NH	— (2)

In den meisten Fällen zeigen die auf verschiedene Weise ermittelten Solvatationszahlen gute Übereinstimmung miteinander. Enthält ein Molekül eines Nichtelektrolyten gleichzeitig mehrere polare Gruppen, so ist annähernd ein additives Verhalten der Solvatation zu beobachten.

Vom Standpunkt der Erforschung der chemisch-physikalischen Eigenschaften flüssiger Systeme besitzen die akustischen Eigenschaften binärer Gemische mit begrenzter Löslichkeit besonderes Interesse. Für derartige Mischphasen

besteht jeweils eine bestimmte kritische Lösungstemperatur, oberhalb derer die beiden Komponenten in beliebigem Verhältnis mischbar sind, unterhalb derer jedoch die Löslichkeit begrenzt ist. Bei Temperaturen in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur besteht in einem derartigen System eine gewisse Mikroheterogenität, die durch unregelmäßige Konzentrationsschwankungen der Komponenten bedingt ist.

Nach A. F. GORODEZKI [326] ist unter diesen Umständen mit einer beträchtlichen Streuung des Schalles zu rechnen. Tatsächlich wurde von GORODEZKI bei einem qualitativen Versuch auch starke Schallstreuung in einem Phenol-Wasser-Gemisch bei Annäherung an den kritischen Punkt beobachtet. Eingehendere Untersuchungen der Schallstreuung in Systemen teilweise mischbarer Flüssigkeiten wurden von ATA BERDYJEW angestellt [41]. Abbildung 122 gibt die von ihm gemessene Temperaturabhängigkeit der Schallabsorption in einem Gemisch von Methylalkohol und Hexan wieder. Zum Vergleich sind im gleichen Diagramm die Temperaturgänge des Schallabsorptionskoeffizienten in reinem Methylalkohol und Hexan dargestellt. Man erkennt sofort, wie in der Nähe des kritischen Lösungspunktes der Schallabsorptionskoeffizient anomal ansteigt, derart, daß am kritischen Punkt selbst schon gar keine Absorptionsmessung mehr möglich ist.

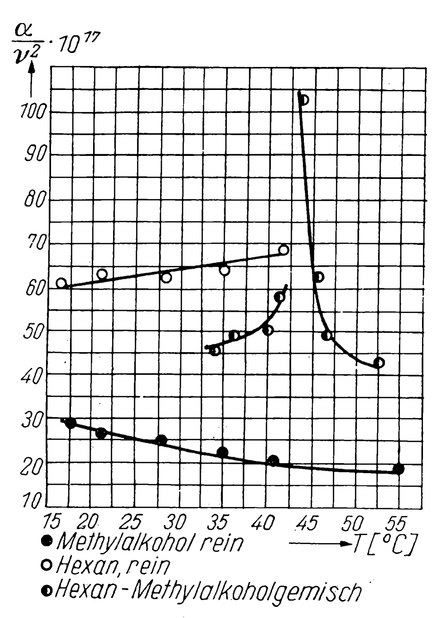


Abb. 122.
Schallabsorption in einem Gemisch von Methylalkohol und Hexan. ν^2 — Quadrat der Schallfrequenz

Ein ähnliches Verhalten des Schallabsorptionskoeffizienten in der Nähe der kritischen Lösungstemperatur wurde auch von I. G. MICHAILOW [327] in einem Phenol-Wasser-Gemisch beobachtet — die Messung ergab auch hier ein Absorptionsmaximum in der Nähe der kritischen Temperatur.

Von großem Interesse ist ferner der von ATA BERDYJEW gemessene Einfluß geringer Beimischungen von Fremdsubstanzen auf die Schallabsorption des betreffenden Systems. Demnach nimmt die Schallabsorption merklich ab, wenn dem Grundstoff eine fremde Substanz in einer Menge, die nur Bruchteile eines Prozentes vom Grundstoff beträgt, beigemischt wird. Besonders erstaunlich ist hierbei die Tatsache, daß diese Abnahme der Absorption auch dann eintritt, wenn die Fremdsubstanz, für sich betrachtet, ein höheres Schallabsorptionsvermögen besitzt als die Substanz, zu der sie in geringen Mengen hinzugefügt wird. Allerdings ist ein derartiger Einfluß nur bei schwacher Konzentration des

zugesetzten Stoffes festzustellen. Für Benzol bei 20° C beträgt $\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17} = 819$, für Toluol ist $\frac{\alpha}{\nu^2} \cdot 10^{17} = 77$; werden letzterem jedoch etwa 0,25% Benzol zugesetzt, so sinkt der Absorptionskoeffizient gegenüber dem reinen Toluol um 12—13%, wie dies Abb. 123 erkennen läßt. Mit steigendem Benzolgehalt nimmt der Absorptionskoeffizient zu und übertrifft bald seinen ursprünglichen Wert im reinen Toluol.

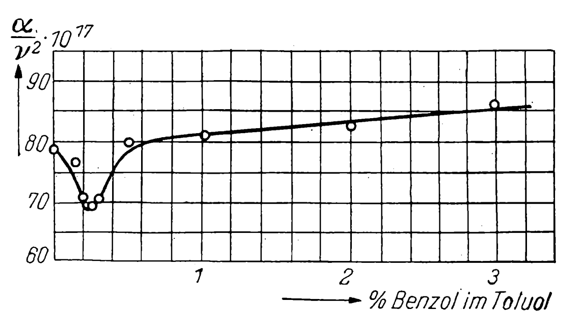


Abb. 123.
Einfluß eines geringen Benzolzusatzes auf die Schallabsorption im Toluol

Zu erwarten ist, daß die Ultraschalluntersuchung binärer Gemische in der Nähe ihrer kritischen Lösungstemperaturen sowie das Studium des Einflusses geringer Zusätze von Fremdstoffen auf das Absorptionsverhalten der Flüssigkeiten noch wertvolle Aufschlüsse über die Eigenschaften dieser in chemisch-physikalischer Hinsicht wichtigen Systeme geben wird.

Die Anwendungsmöglichkeiten von Ultraschallmethoden zur Erforschung flüssiger Systeme sind mit den obigen Schilderungen durchaus noch nicht erschöpft. So haben wir z. B. den Einfluß des Ultraschalls auf die Abscheidungspotentiale von Gasen und die Metallpassivität [281, 282] nicht behandelt. Das Studium gerade dieser Einflüsse dürfte Aufklärung geben über den Mechanismus einer äußerst wichtigen Erscheinung — der Überspannung bei elektrolytischen Vorgängen.

Unberücksichtigt blieben ferner die von L. W. Nikitin [219, 220] beobachteten akustisch-elektrochemischen Erscheinungen sowie der Einfluß von Ultraschallwellen auf die Kinetik chemischer Reaktionen [221, 222, 223] wie auch die vom Ultraschall verursachten chemischen Wirkungen [339, 358, 359]. Schließlich sind auch einige optische Erscheinungen, wie man sie beim Durchgang von Ultraschallwellen durch Flüssigkeiten beobachtet hat, von uns nicht besprochen worden; dem hieran interessierten Leser sei das Studium der Originalarbeiten [224, 225] empfohlen.

V. Die Anwendung des Ultraschalls zur Untersuchung von Stoffen in festem Zustand

Ein weites Anwendungsgebiet des Ultraschalls stellen die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften von Festkörpern dar. So lassen sich auf dem Wege der Ultraschalluntersuchung die Gesetzmäßigkeiten verschiedener Umwandlungsprozesse in festen Körpern erforschen.

Bei der Schallausbreitung in isotropen Festkörpern sind Wellen unterschiedlichen Typus zu beobachten, entsprechend den verschiedenen auftretenden Deformationsarten.

Am häufigsten wird man es mit den durch Kompression und Dilatation bedingten Longitudinalwellen oder aber mit Transversal- oder Schubwellen*) als Folge der in festen Körpern auftretenden Schub- oder Scherungskräfte zu tun haben. Wesentlich seltener begegnen dem Physiko-Chemiker in seinen Untersuchungen Wellen, die man als Oberflächenwellen oder RAYLEIGH-Wellen bezeichnet.

Unter longitudinaler Dilatation bzw. Kompression, wie sie den Wellen erster Art zugrunde liegt, ist eine Deformationsart zu verstehen, bei der alle Punkte des betreffenden Körpers in Richtung ein und derselben Achse des Koordinatensystems verschoben werden. Das elastische Verhalten des Körpers ist dann durch den Elastizitätsmodul E, der gleich dem Verhältnis von Spannung p zur relativen Längenänderung $\Delta x/x$ ist, beschrieben:

$$E = \frac{p}{\left|\frac{\Delta x}{x}\right|}. \tag{5.1}$$

Als Scherung bezeichnet man eine Deformation, bei der sich alle zu einer gegebenen Ebene parallelen Schichten des Körpers unter Beibehaltung ihrer gegenseitigen Parallelität verschieben. Die Abstände zwischen beliebigen Punkten einer Schicht bleiben dabei unverändert. Das elastische Verhalten eines Körpers ist in diesem Fall durch den Schub- oder Scherungsmodul μ charakterisiert, der gleich ist dem Verhältnis von Tangentialspannung T zur relativen Verschiebung Θ:

$$\mu = \frac{T}{\Theta}. \tag{5.2}$$

---

*) auch Scherungswellen genannt.

Außer den erwähnten Deformationsarten ist noch eine Beanspruchung des Körpers durch allseitigen Zug bzw. Druck möglich. Die Größe der hierbei eintretenden Deformation hängt von der sogenannten Kompressibilität K ab, die als Verhältnis der Spannung p zur relativen Volumenänderung des Körpers definiert wird:

$$K = \frac{p}{\left|\frac{\Delta V}{V}\right|}. \tag{5.3}$$

Somit wird das elastische Verhalten eines Körpers durch folgende Konstanten beschrieben: den Elastizitätsmodul E, den Schubmodul μ und Kompressibilität K.

Handelt es sich um Schwingungen stabförmiger Körper, so ist weiterhin zu berücksichtigen, daß bei axialer Dehnung des Stabes eine bestimmte Verkleinerung des Querschnitts eintritt. Man gibt daher in diesen Fällen eine weitere elastische Konstante, den POISSONschen Querkontraktionskoeffizienten σ an, der gleich ist dem Verhältnis der relativen radialen Kompression $\Delta d/d$ zur relativen axialen Dilatation $\Delta x/x$:

$$\sigma = \frac{\frac{\Delta d}{d}}{\frac{\Delta x}{x}}. \tag{5.4}$$

Zwischen den erwähnten Konstanten E, μ, K und σ bestehen folgende Beziehungen:

$$\mu = K\frac{3(1-2\sigma)}{2(1+\sigma)} \quad \text{und} \quad \mu = \frac{E}{2(1+\sigma)},$$

woraus folgt:

$$K = \frac{E}{3(1-2\sigma)}. \tag{5.5}$$

Sind somit zwei Konstanten bekannt, so lassen sich nach obigen Gleichungen die beiden anderen Konstanten berechnen.

In der Longitudinal- oder Dehnungswelle schwingen die Stoffteilchen in der gleichen Richtung, in der die Wellenausbreitung erfolgt. Schub- oder Transversalwellen dagegen sind dadurch gekennzeichnet, daß unter ihrem Einfluß die Stoffteilchen senkrecht zur Wellenausbreitungsrichtung schwingen. An der freien Oberfläche eines ausgedehnten elastischen Körpers können schließlich, wie RAYLEIGH zeigte, Wellen auftreten, die sowohl durch longitudinale als auch durch transversale Verschiebung der Teilchen gekennzeichnet sind. Die Amplitude dieser Wellen nimmt exponentiell mit der Tiefe ab — es besteht somit eine gewisse Ähnlichkeit dieser Oberflächenwellen mit den Wellen an der freien Oberfläche einer Flüssigkeit.

Die beschriebenen Wellen breiten sich in ein und demselben Medium mit unterschiedlicher Geschwindigkeit aus.

Wir wollen zunächst den einfachsten Fall der Wellenausbreitung, nämlich den der Ausbreitung in einem unbegrenzten elastischen Medium betrachten. Die Longitudinalwellen breiten sich dabei mit einer Geschwindigkeit

$$a_d = \sqrt{\frac{E}{\varrho} \cdot \frac{1 - \sigma}{(1 + \sigma)(1 - 2\sigma)}} \tag{5.6}$$

aus, worin ϱ die Dichte des Mediums, E dessen Elastizitätsmodul und σ den POISSONschen Querkontraktionskoeffizienten bedeuten. Für die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schubwellen gilt die Beziehung

$$a_s = \sqrt{\frac{\mu}{\varrho}} \tag{5.7}$$

mit dem Schubmodul μ und der Dichte ϱ des Mediums.

Für RAYLEIGH-Wellen an der Oberfläche eines elastischen isotropen Mediums unbegrenzter Ausdehnung gilt

$$a_r = 0{,}9194 \cdot \sqrt{\frac{\mu}{\varrho}}. \tag{5.8}$$

Als zweiter Grenzfall sei die Ausbreitung von Wellen in einem unendlich langen Stab betrachtet. Ist die Wellenlänge wesentlich größer als der Stabdurchmesser, so gilt für die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Longitudinalwellen

$$a_d' = \sqrt{\frac{E}{\varrho}}. \tag{5.9}$$

Die Schubwellen breiten sich mit derselben Geschwindigkeit wie im unbegrenzten Medium aus, d. h., es ist wiederum

$$a_s' = \sqrt{\frac{\mu}{\varrho}}. \tag{5.10}$$

Wesentlich kompliziertere Verhältnisse liegen vor, wenn der Stabdurchmesser nicht mehr viel kleiner als die Wellenlänge ist. Es kommt dann zu Dispersionserscheinungen, die aber nicht — wie bei Gasen und hochmolekularen Stoffen — allein von den Eigenschaften des Mediums, sondern vielmehr vom Verhältnis zwischen Wellenlänge und Abmessungen des untersuchten Körpers abhängig sind. Der analytische Ausdruck für die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalls nimmt dann äußerst komplizierte Formen an [302].

Bei der experimentellen Untersuchung der Schallausbreitung in festen Körpern ist dafür Sorge zu tragen, daß die Versuchsbedingungen sich möglichst weitgehend einem der oben beschriebenen Grenzfälle nähern. Auch ist zu bedenken, daß außer den genannten Erschwernissen bei der Untersuchung von

Festkörpern mit endlichen Abmessungen weitere Schwierigkeiten durch das Auftreten unerwünschter, von den Begrenzungsflächen des Körpers reflektierter Schallwellen entstehen, die den zu untersuchenden Wellenausbreitungsvorgang beeinflussen. Schließlich sei nochmals betont, daß das bisher Gesagte für die Schallausbreitung in isotropen Körpern gilt; in anisotropen dagegen sind die Verhältnisse der Wellenausbreitung wesentlich komplizierter.

Wie bei den Flüssigkeiten werden auch die Ultraschalluntersuchungen an festen Körpern gewöhnlich auf die Messung zweier Größen, nämlich der Ausbreitungsgeschwindigkeit und der Absorption des Ultraschalls, zurückgeführt.

Die verschiedenen Verfahren zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit in Festkörpern lassen sich in vier Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören die optischen Methoden, zur zweiten solche, die auf der Messung der Eigenfrequenzen von Prüfkörpern definierter Abmessungen beruhen. Die dritte Gruppe umfaßt Verfahren, bei denen man die Besonderheiten des Ultraschalldurchgangs durch Platten aus dem zu untersuchenden Stoff oder auch die Beugung des Ultraschalls an der Trennfläche zum Prüfling beobachtet, während zur vierten Gruppe schließlich die verschiedenen Ultraschall-Impulsverfahren gehören. Soweit die einzelnen Methoden noch nicht im Rahmen des Kapitels II besprochen wurden, sollen sie im folgenden behandelt sein.

Zur Untersuchung durchsichtiger isotroper Körper haben SCHAEFER und BERGMANN [226] ein Verfahren entwickelt, das gestattet, die elastischen Konstanten eines Stoffes zu messen, ohne daß aus diesem ein besonders dimensio-

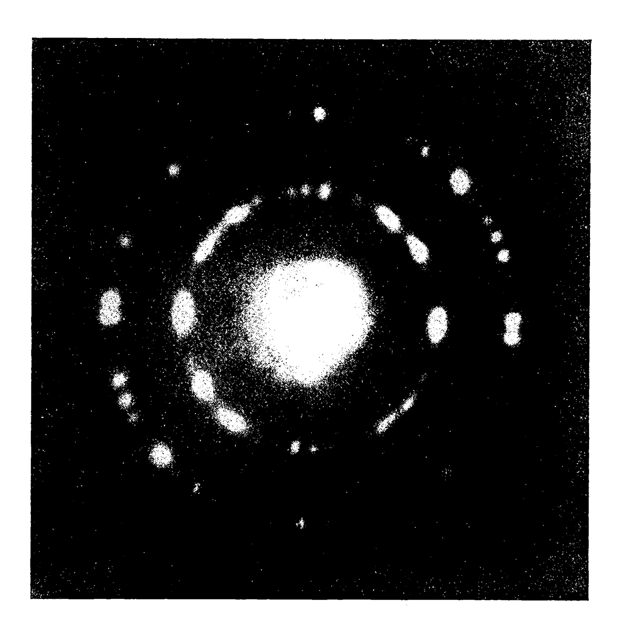


Abb. 124. Optisches Beugungsbild (Elastogramm)

nierter Probekörper hergestellt zu werden braucht. Man durchstrahlt den in Ultraschallschwingungen versetzten Körper mit einem konvergierenden Lichtstrahl und beobachtet dann auf einem entsprechend angeordneten Schirm statt eines einfachen Lichtfleckes ein Beugungsbild (Elastogramm) von der in Abb. 124 gezeigten Art. Das Bild besteht aus einem zentralen hellen Fleck, der von zwei konzentrischen, aus Interferenzpunkten gebildeten Ringen umgeben ist. Für die Entstehung des äußeren Ringes sind die Transversalschwingungen des untersuchten Körpers verantwortlich, für den Innenring die Longitudinalwellen. Aus dem Verhältnis der Durchmesser beider Ringe läßt sich die Größe des Querkontraktionskoeffizienten σ berechnen.

Zur Bestimmung der elastischen Konstanten müssen außer dem Beugungsbild noch die Frequenz der Ultraschallschwingungen, die Dichte des untersuchten Festkörpers sowie dessen Abstand vom Beugungsbild bekannt sein.

Die Meßanordnung selbst ist in Abb. 125 gezeigt. Danach wird das Licht einer Bogenlampe L über den Monochromator M, das Polarisationsprisma N_1 und das Objektiv O auf dem Schirm K (Film im objektivlosen Gehäuse einer Kleinbildkamera) gesammelt. In diesen Strahlengang wird der zu untersuchende Körper C mit dahinter angeordnetem NIKOL-Prisma N_2 eingebracht. Der Körper C liegt direkt auf der Schwingquarzplatte Q, die ihrerseits auf einem Metallrahmen R hohl gelagert ist. Das so an der Rückseite des Quarzes gebildete Luftpolster bewirkt eine praktisch vollkommene Abgabe der Ultraschallstrahlung an den zu untersuchenden Körper. Das Prisma P ermöglicht, das Beugungsbild (z. B. zur Scharfeinstellung vor der photographischen Aufnahme) visuell auf einer Mattscheibe zu beobachten.

Bezeichnet man die Radien der erwähnten Ringe des Beugungsbildes mit R bzw. r, so läßt sich der Querkontraktionskoeffizient σ nach folgender einfacher Formel berechnen:

$$\sigma = \frac{1 - 2\left(\frac{r}{R}\right)^2}{2 - 2\left(\frac{r}{R}\right)^2}. \tag{5.11}$$

Der Schubmodul ergibt sich zu

$$\mu = \frac{\nu^2 \lambda_L^2 l^2 \varrho}{R^2} \tag{5.12}$$

mit der Frequenz ν des Ultraschalls, der Wellenlänge λ_L des zur Durchstrahlung benutzten Lichtes, der Entfernung l des untersuchten Körpers von der Bildebene, der Dichte ϱ des Prüflings und dem Radius R des Beugungsbildes. Der Elastizitätsmodul errechnet sich zu

$$E = 2\mu\,(1 + \sigma). \tag{5.13}$$

Das beschriebene Verfahren gestattet, eine Meßgenauigkeit von $\pm$ 1% zu erzielen. Seine Vorzüge sind

1. die Nachwirkungsfreiheit,
2. die Möglichkeit, aus einer einzigen Messung sämtliche zur Charakterisierung des betreffenden Körpers erforderlichen elastischen Konstanten zu ermitteln,
3. geringer Zeitaufwand und Einfachheit der Messungen, ohne daß aus dem zu untersuchenden Stoff besondere Probekörper angefertigt zu werden brauchen.

Das Verfahren wurde erfolgreich zur Bestimmung der elastischen Eigenschaften von Gläsern und verschiedenen durchsichtigen Kunststoffen eingesetzt*).

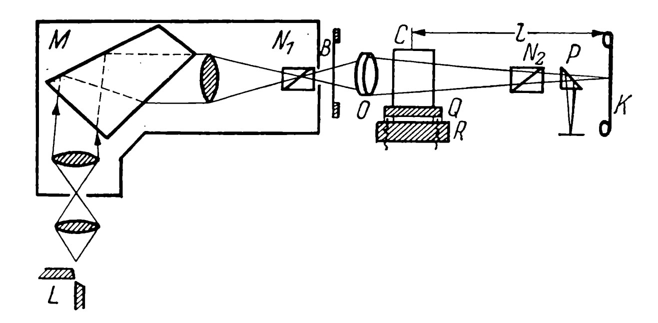


Abb. 125. Anordnung zur Bestimmung der Elastizitätskonstanten durchsichtiger Festkörper

Für Schallgeschwindigkeitsmessungen in undurchsichtigen Körpern kommen außer den bereits im Kapitel II beschriebenen, auf Impuls-Laufzeitmessungen sowie Bestimmung der Eigenfrequenz von Stäben beruhende Verfahren noch Methoden zur Anwendung, bei denen man den Brechungsindex oder auch den Grenzwinkel der Totalreflexion eines Schallstrahls an der Grenzfläche zwischen dem zu untersuchenden Festkörper und einer Flüssigkeit bzw. allgemein an der Trennfläche zweier Medien bestimmt [46, 227, 228]. Auch Beobachtungen der Interferenzerscheinungen, wie sie beim Durchgang von Ultraschall durch einen platten- oder keilförmigen Probekörper auftreten, können zur Messung der Schallgeschwindigkeit herangezogen werden [229].

Bei den Verfahren, die auf Messungen des Brechungsindexes beruhen, wird der zu untersuchende Stoff gewöhnlich in Plattenform in einer entsprechenden Flüssigkeit angeordnet. Die in der Flüssigkeit allein bestehenden Longitudinal-

*) WILLARD [328] hat unlängst ein Verfahren zur Schallgeschwindigkeitsbestimmung in festen Körpern entwickelt, das auf der Interferenz zweier sich in einer Normalflüssigkeit ausbreitender Schallstrahlen beruht, wobei die Bahn des einen Schallstrahls teilweise in dem in die Flüssigkeit eingebrachten Prüfkörper verläuft, während der zweite Schallstrahl den gesamten Weg in der Flüssigkeit zurücklegt.

wellen treffen auf die Oberfläche der Platte unter einem Einfallswinkel δ (Abb. 126) und werden gebrochen. Dabei entstehen in der Platte zwei verschiedene Wellenarten, und zwar longitudinale, für die der Brechungsindex n_d gilt, sowie Schub- oder Transversalwellen mit einem Brechungsindex n_s. Bezeichnet man die Schallgeschwindigkeit im flüssigen Medium mit a_l und die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Longitudinal- bzw. Transversalwellen im Festkörper mit a_d und a_s, so gilt

$$n_d = \frac{\sin\delta}{\sin\varphi_d} = \frac{a_l}{a_d} \tag{5.14}$$

und

$$n_s = \frac{\sin\delta}{\sin\varphi_s} = \frac{a_l}{a_s} \tag{5.15}$$

mit den Brechungswinkeln φ_d und φ_s der longitudinalen und transversalen Wellen. Die Schallgeschwindigkeit im festen Körper ist größer als in der Flüssigkeit, die Winkel φ_d und φ_s sind daher ebenfalls größer als δ, und es gilt die Ungleichung

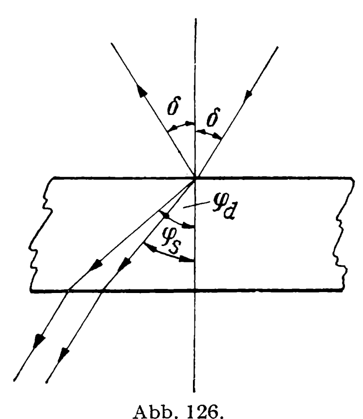


Abb. 126.
Durchgang von Schallwellen durch eine Grenzfläche

$$\varphi_d > \varphi_s > \delta.$$

Durch stetiges Vergrößern des Winkels δ erreicht man einen bestimmten kritischen Wert δ_1, bei dem $\varphi_d = 90°$ wird, was bedeutet, daß die gebrochene Longitudinalwelle an der Oberfläche der Platte entlangläuft, ohne in diese einzudringen. Die Intensität der auf der anderen Plattenseite austretenden Schallschwingungen sinkt bei Erreichen dieses Winkels steil ab.

Beim weiteren Vergrößern des Einfallswinkels δ wird schließlich ein zweiter kritischer Wert δ_2 erreicht, bei dem nunmehr $\varphi_s = 90°$ ist und die Schubwellen an der Plattenoberfläche entlang laufen. Die Intensität der durch die Platte hindurchtretenden Schallwellen wird jetzt zu Null.

Aus den so gefundenen Werten δ_1 und δ_2 und der bekannten Schallgeschwindigkeit in der Flüssigkeit läßt sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Longitudinal- und Transversalwellen im untersuchten Festkörper nach den Formeln

$$a_d = \frac{a_l}{\sin\delta_1} \quad \text{und} \quad a_s = \frac{a_l}{\sin\delta_2} \tag{5.16}$$

berechnen.

So einfach das beschriebene Verfahren im Prinzip erscheint, wird doch seine praktische Anwendung dadurch erschwert, daß infolge Interferenzerscheinungen in der Platte die Intensität der die Platte durchlaufenden Schallschwingungen periodisch auftretende Maxima und Minima aufweist. Das Vorhandensein derartiger Interferenzmaxima erschwert wesentlich die Bestimmung der kritischen Einfallswinkel δ_1 und δ_2. Abbildung 127 zeigt das typische Bild solcher

Beobachtungen. In Abszissenrichtung sind die Werte des Einfallswinkels δ der Ultraschallwelle, als Ordinate die Intensität der aus der Platte wieder austretenden Ultraschallschwingungen aufgetragen. Trotz der erwähnten Schwierigkeiten ist eine Bestimmung der kritischen Winkel δ_1 und δ_2 möglich, da beim Erreichen dieser Werte die Intensität der durchgelassenen Schallwellen praktisch gleich Null wird.

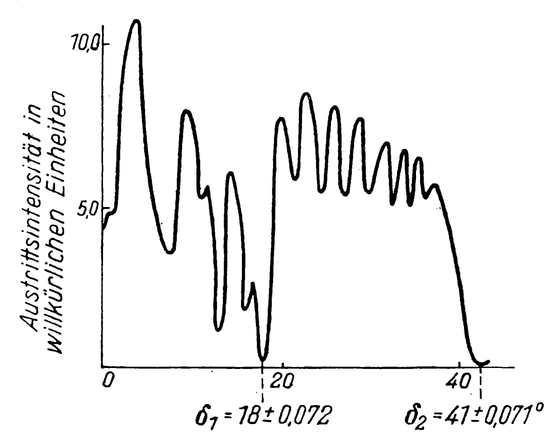


Abb. 127. Interferenz der Ultraschallwellen in einer Platte

Die Lage der Interferenzmaxima läßt sich aus den Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{m\lambda_d}{2} &= d\cdot\cos\varphi_d \\ \text{oder} \qquad \sin^2\delta &= n_d^2 - \left(\frac{\lambda_l}{2d}\right)^2 m^2 \end{aligned}\right\} \qquad (5.17)$$

bestimmen, worin bedeuten: λ_d die Wellenlänge der Longitudinalschwingungen im festen Körper, λ_l die Wellenlänge in der Flüssigkeit, n_d den Brechungsindex der Longitudinalwellen, m die Ordnungszahl der Interferenzmaxima, d die Stärke der untersuchten Platte.

Für die Schubwellen gilt in entsprechender Weise:

$$\left.\begin{aligned} \frac{m\lambda_s}{2} &= d\cos\varphi_s, \\ \sin^2\delta &= n_s^2 - \left(\frac{\lambda_l}{2d}\right)^2 m^2. \end{aligned}\right\} \qquad (5.18)$$

Zu beachten ist auch, daß Longitudinal- und Transversalwellen miteinander in Wechselwirkung treten können. Solange $\delta < \delta_1$ ist, in der Platte also beide Wellenarten existieren, führt dies zu recht komplizierten Interferenzerscheinungen, wobei die einzelnen Maxima unregelmäßige Form haben.

Die Schallgeschwindigkeit in der Platte läßt sich auch unmittelbar aus den durch oben erwähnte Interferenzerscheinungen bedingten periodischen Intensitätsschwankungen des aus der Platte austretenden Ultraschalls bestimmen, wenn man in einem Diagramm $\sin^2 \delta$ über m^2 aufträgt. Die Werte von n_s und n_d ergeben sich dann aus dem Schnittpunkt der Kurve mit der Ordinatenachse, je nachdem, welche Maxima- oder Minimareihe zur Konstruktion der Geraden benutzt wurde (das in Abb. 128 gezeigte Diagramm wurde aus den Transversalwellen-Intensitätsmaxima konstruiert, wie sie sich beim oben erwähnten Versuch ergaben, dessen Ergebnisse in Abb. 127 dargestellt sind).

Praktisch kann die Bestimmung der kritischen Einfallswinkel δ_1 und δ_2 auf verschiedene Weise erfolgen. Eine der ersten hierzu benutzten Anordnungen, die mit sichtbar gemachten Ultraschallstrahlen arbeitete, ist schematisch in Abb. 129 dargestellt. Ein paralleler Lichtstrahl tritt vor dem Durchstrahlen einer beschallten Flüssigkeit durch eine mit vielen kleinen kreisrunden Löchern versehene Blende B und bildet diese hinter dem Flüssigkeitsbehälter mit Hilfe der Optik O (Linse großer Brennweite) und des Spiegels auf den Schirm S ab. Unter dem Einfluß des im flüssigkeitsgefüllten Meßtrog durch den Schwingquarz P erzeugten Ultraschallfeldes werden die Lichtstrahlen derart abgebogen, daß auf dem Schirm Beugungsbilder der einzelnen Blendenöffnungen entstehen, die in Richtung des Ultraschallstrahls gedehnt erscheinen. Aus der Betrachtung des Schirmbildes kann somit auf den Ultraschallstrahlengang im Trog geschlossen werden.

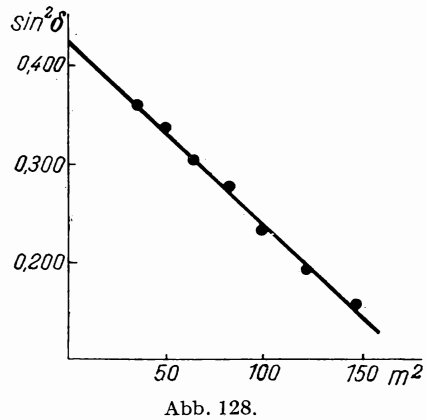


Abb. 128.
Zur Berechnung der Schallgeschwindigkeit aus den Maxima der Austrittsintensität des Ultraschalls

Die aus dem zu untersuchenden Stoff angefertigte Platte ist mit einer besonderen Halterung so im Trog befestigt, daß ihre Lage zum Schwingquarz geändert werden kann. Die besondere Anordnung des Spiegels soll lediglich eine gleichzeitige Beobachtung von Schirmbild und Plattenverstellung ermöglichen. Der jeweilig eingestellte Nei-

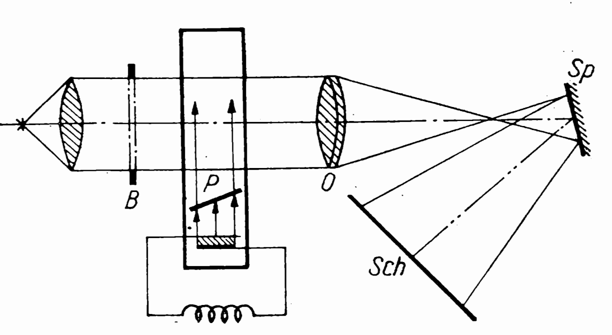


Abb. 129.
Anordnung zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in festen Körpern

gungswinkel der Platte kann mit einer Genauigkeit von 1 Bogenminute abgelesen werden. Intensitätsmäßig wird der von der Platte durchgelassene Ultraschall nach der Intensität des Beugungsbildes bestimmt.

BURTON und BARNES [228] haben in letzter Zeit zur Richtungsbestimmung des Ultraschallstrahls auch eine Schlierenoptik benutzt und dabei Strahlengangsbilder von der Art des in Abb. 130 gezeigten erhalten.

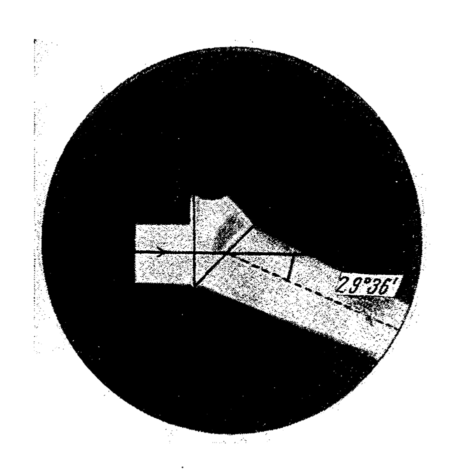


Abb. 130.
Ultraschallbeugung in einem Festkörper, sichtbar gemacht nach der Schlierenmethode

Zur Bestimmung des Grenzwinkels der Totalreflexion wird die Platte langsam gedreht und dabei die Intensität des aus ihr austretenden Ultraschallstrahles an Hand des beobachteten Bildes verfolgt. Bei einem bestimmten Neigungswinkel der Platte zum einfallenden Strahl kommt der austretende Strahl zum Verschwinden. Dieser Winkel ist dann der gesuchte Grenzwinkel δ_2 der Totalreflexion für die Transversalwellen.

SCHNEIDER und BURTON [230] haben zur Messung der Intensität des austretenden Ultraschalls hinter dem Probekörper einen piezoelektrischen Schallempfänger angeordnet, der die elastischen Schwingungen in elektrische umwandelte. Diese wurden verstärkt und von einem Instrument zur Anzeige gebracht. Die Anwendung dieses Verfahrens ist stets dann zu empfehlen, wenn die Schallgeschwindigkeit aus der Lage der Interferenzmaxima bzw. -minima bestimmt werden soll.

Zu beachten ist, daß die eingangs angegebenen Formeln zur Berechnung der Ultraschallgeschwindigkeit aus dem Grenzwinkel der Totalreflexion der Longitudinalwellen mit einiger Vorsicht zu gebrauchen sind. Die Beziehungen (5.17) und (5.18) gelten nämlich bei einer gegebenen Frequenz erst von einer bestimmten Plattenstärke ab. Im Schrifttum wird angegeben [230], daß die Formeln dann Gültigkeit haben, wenn das Produkt aus Plattenstärke in cm und Frequenz in MHz mehr als 4 MHz·cm beträgt. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so führt die Berechnung des Elastizitätsmoduls aus gemessenen Schallgeschwindigkeitswerten zu fehlerhaften Ergebnissen*).

---

*) Bei Einhaltung entsprechender Vorsichtsmaßregeln führen beide Methoden zu einer ausreichend genauen Charakteristik der elastischen Eigenschaften des untersuchten Stoffes. So ergab z. B. für Aluminium die Messung des Grenzwinkels mit einem piezoelektrischen Empfänger einen Wert von $E = 6{,}73 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² und nach dem Schlierenverfahren $E = 6{,}4 \cdot 10^{11}$ dyn/cm². Die in Tabellenwerken angeführten Werte des Elastizitätsmoduls von Aluminium liegen zwischen 6,3 und $6{,}7 \cdot 10^{11}$ dyn/cm².

Wir sahen bisher, daß die Geschwindigkeit des Ultraschalls in Festkörpern bestimmt werden kann, wenn man die Besonderheiten seines Durchganges durch Platten, die aus dem zu untersuchenden Stoff angefertigt sind, beobachtet. Eine in Richtung der Plattennormale einfallende Ultraschallwelle wird von der zuerst getroffenen Plattenoberfläche teilweise reflektiert, teilweise durchgelassen und erreicht dann die zweite Grenzfläche, von der sie wiederum teilweise zurückgeworfen und teilweise durchgelassen wird. Die von den beiden Flächen reflektierten Wellen interferieren miteinander (Abb. 131), was dazu führt, daß die „Durchlässigkeit" der Platte für den Ultraschall je nach Wellenlänge desselben und Stärke der Platte verschieden groß ist.

Ihren Höchstwert erreicht sie, wenn die Stärke der Platte ein ganzes Vielfaches der halben Wellenlänge darstellt; die Intensität der durchgelassenen Ultraschallschwingungen ist dann am größten.

Andererseits weist die Intensität des durchgelassenen Ultraschalls ein Minimum auf, wenn für die Plattenstärke d die Bedingung

$$d = (2n - 1)\frac{\lambda}{4} = (2n - 1)\frac{a}{4f} \qquad (5.19)$$

erfüllt ist (λ und f — Wellenlänge bzw. Frequenz des Ultraschalls, a — seine Geschwindigkeit, n — eine ganze Zahl).

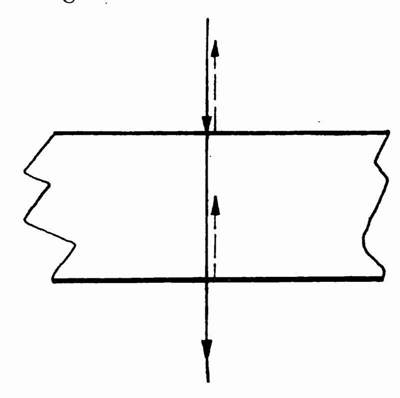


Abb. 131. Interferenzerscheinung in einer ebenen Platte bei senkrecht einfallendem Ultraschall

Um d kontinuierlich verändern zu können, verwendet man keilförmige Probekörper. Es genügt dann, den Keil senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Schallwellen zu verschieben und die hierbei eintretenden Änderungen der Austrittsintensität zu beobachten, um so die erforderlichen d-Werte zur Berechnung der Ultraschall-Geschwindigkeit im Probekörper zu finden. Wesentliche Vorzüge gegenüber den eingangs beschriebenen Verfahren weist die Keilmethode jedoch nicht auf.

Man hat nach den beschriebenen Verfahren die elastischen Konstanten der verschiedensten Festkörper ermittelt. Einige der dabei gefundenen Werte sind in Tabelle 35 zusammengestellt [227]. Die bei den Messungen benutzten Ultraschallfrequenzen lagen zwischen 1,7 und 22,3 MHz. Die Temperatur wurde auf 20 ° C gehalten.

In der zweiten Spalte des oberen Tabellenteils sind Schallgeschwindigkeitswerte angeführt, wie sie durch Messung des Grenzwinkels der Totalreflexion erhalten wurden, in der dritten Spalte Werte, die aus Beobachtungen der Interferenz in der Platte ermittelt wurden, die vierte Spalte bringt gemittelte Geschwindigkeitswerte der Longitudinalwellen, a_s ist die Geschwindigkeit der Transversalwellen, $K = a_d/a_s$ das Verhältnis der Geschwindigkeiten von longi-

tudinalen und transversalen Wellen, σ der POISSONsche Querkontraktionskoeffizient, ϱ die Dichte, E der Elastizitätsmodul und μ der Schubmodul. Die letzte Spalte schließlich enthält Werte der Schallgeschwindigkeit, wie sie in Stäben aus dem jeweiligen Material bei Tonfrequenzen gemessen wurden.

Tabelle 35

Stoff	a_d [m/s]	a_d [m/s] (Interferenz)	a_d [m/s] (Mittel)	a_s [m/s]	K
Aluminium	6160	6210	6185	3050	2,03
Eisen	5870	5800	5835	3180	1,84
Kupfer	4600	4610	4605	2210	2,08
Messing	4415	4450	4430	2140	2,07
Glas	5650	5610	5630	3370	1,67

Stoff	σ	ϱ [g/cm³]	E $\left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}\cdot 10^{-11}\right]$	μ $\left[\frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2}\cdot 10^{-11}\right]$	a_{st} [m/s]
Aluminium	0,34	2,68	6,69	2,49	4990
Eisen	0,29	8,35	21,8	8,45	5110
Kupfer	0,351	8,70	11,6	4,29	3630
Messing	0,348	8,41	10,45	3,85	3520
Glas	0,2205	2,58	7,08	2,98	5230

Besondere Aufmerksamkeit wird seit einiger Zeit Untersuchungen der Ton- und Ultraschallausbreitung in verschiedenen hochmolekularen Verbindungen — Kautschuk und verschiedenartigen Kunststoffen — gewidmet, was dadurch zu erklären ist, daß die Qualität dieser Stoffe weitgehend von deren mechanischen Eigenschaften bestimmt wird. Außerdem ist zu beachten, daß in hochmolekularen Verbindungen Relaxationserscheinungen auftreten, was eine Dispersion der Schallgeschwindigkeit zur Folge hat. Dies bedeutet somit eine Frequenzabhängigkeit der elastischen Eigenschaften genannter Stoffe, so daß also mit beträchtlichen Abweichungen zwischen den bei einer hohen und bei einer niedrigen Frequenz gemessenen Werten des Elastizitätsmoduls zu rechnen ist.

Für praktische Zwecke interessiert auch die Abhängigkeit der elastischen Konstanten hochmolekularer Verbindungen von deren (thermischer) Vorbehandlung. Tabelle 36 bringt hierzu Werte, die an zwei Kunststoffen nach verschiedener Vorbehandlung bei einer Frequenz von 5 MHz gemessen wurden [230].

Zur Kontrolle wurden der Elastizitätsmodul von Kupfer und Aluminium gemessen. Die gefundenen E- und μ-Werte zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den Angaben der Tabelle 35. Ein wesentlicher Einfluß der Vorbehandlung auf die elastischen Eigenschaften der untersuchten Stoffe ist offensichtlich nicht festzustellen.

SCHNEIDER und BURTON [230] haben die elastischen Konstanten verschiedener Kautschuksorten bestimmt und dabei für den Querkontraktionskoeffizienten Werte zwischen 0,31 und 0,381 sowie für den Schubmodul μ Werte in einem Bereich von $1{,}48 \cdot 10^{10}$ bis $2{,}66 \cdot 10^{11}$ dyn/cm² gemessen. Besonderes Augenmerk wurde auf die Untersuchung von Kautschukproben, die in verschiedenem Maße vulkanisiert waren, gerichtet.

Tabelle 36

Kunststoff	Vorbehandlung	Geschwindigkeit der Kompressionswellen [cm/s]	Geschwindigkeit der Schubwelle [cm/s]	Elastizitätsmodul [dyn/cm²]	Schubmodul [dyn/cm²]	POISSON-Koeffizient
26-8B*)	5′ 150°	$3{,}59 \cdot 10^5$	$1{,}69 \cdot 10^5$	$1{,}16 \cdot 10^{11}$	$0{,}428\ 10^{11}$	0,358
	10′ 150°	$3{,}54 \cdot 10^5$	$1{,}66 \cdot 10^5$	$1{,}12 \cdot 10^{11}$	$0{,}413 \cdot 10^{11}$	0,360
	15′ 150°	$3{,}54 \cdot 10^5$	$1{,}66 \cdot 10^5$	$1{,}12 \cdot 10^{11}$	$0{,}413 \cdot 10^{11}$	0,360
	2,5′ 155°	$3{,}63 \cdot 10^5$	$1{,}66 \cdot 10^5$	$1{,}13 \cdot 10^{11}$	$0{,}413 \cdot 10^{11}$	0,367
	7,5′ 155°	$3{,}59 \cdot 10^5$	$1{,}67 \cdot 10^5$	$1{,}14 \cdot 10^{11}$	$0{,}419 \cdot 10^{11}$	0,362
27-7A**)	5′ 155°	$3{,}33 \cdot 10^5$	$1{,}62 \cdot 10^5$	$1{,}06 \cdot 10^{11}$	$0{,}394 \cdot 10^{11}$	0,348
	10′ 155°	$3{,}23 \cdot 10^5$	$1{,}61 \cdot 10^5$	$1{,}02 \cdot 10^{11}$	$0{,}389 \cdot 10^{11}$	0,333

*) „26-8B“: Melamin — ein Formaldehydkunstharz mit Zellulosefüllstoff
**) „27-7A“: gegossenes Melamin-Formaldehydharz

In experimenteller Hinsicht ist noch zu erwähnen, daß man, statt wie bei der Keilmethode die Änderung des Interferenzbildes beim Verändern der „wirksamen Plattenstärke“ zu beobachten, die gleiche Beobachtung auch bei unveränderter Plattenstärke vornehmen kann, wenn man in entsprechender Weise die Frequenz der einfallenden Ultraschallwellen variiert [231].

Um ein einwandfreies Abstrahlen des Quarzes beim Durchstimmen des Senders zu gewährleisten, empfiehlt es sich, die Quarzplatte in eine muldenförmige Vertiefung einzukitten und auf die abstrahlende Quarzfläche ein Stanniolblättchen aufzukleben. Man kann so den Quarzkristall dazu zwingen, daß er gleichmäßig stark in einem relativ weiten Frequenzbereich abstrahlt. In Anbetracht der im Kautschuk auftretenden beträchtlichen Dispersion der Schallgeschwindigkeit wird von verschiedenen Seiten [231] mit Recht darauf hingewiesen, daß bei Messungen an solchen Stoffen — wie oben schon erwähnt — unbedingt das Verhältnis zwischen Abmessungen des Probekörpers und verwendeter Schallwellenlänge berücksichtigt werden muß.

Wie bereits bemerkt, haben Ultraschallmethoden in letzter Zeit breiteste Anwendung zur Untersuchung der elastischen Eigenschaften verschiedener Kautschuksorten gefunden. So wurden z. B. diesbezügliche Messungen bei Frequenzen von 40 kHz bis 10 MHz in einem Temperaturbereich von -60 bis $+60°$ C vorgenommen. Sie zeigten, daß die Geschwindigkeit des Ultraschalls

im Kautschuk mit fallender Temperatur wächst, wobei an den Grenzen des angegebenen Temperaturbereiches die Geschwindigkeitsänderung kleinere Werte annimmt.

Aus dem Vorhandensein einer Schub- und einer Volumviskosität*) und folglich auch eines Schub- und eines Elastizitätsmoduls ergibt sich die Notwendigkeit, zur Charakterisierung der elasto-viskosen Eigenschaften eines Stoffes vier Konstanten anzugeben. Da Angaben über Geschwindigkeit und Dämpfung der Schubwellen fehlen, kann man für eine näherungsweise Betrachtung die Volumviskosität gleich Null setzen. Allerdings deckt sich diese Annahme bei hochpolymeren Stoffen nicht mit dem Experiment, man darf daher derartigen Berechnungen lediglich grob orientierenden Charakter zusprechen.

Ausgehend von der Annahme, daß die effektive Viskosität $\frac{4}{3}\eta$ beträgt, wobei η der Koeffizient der gewöhnlichen Viskosität ist, lassen sich folgende Gleichungen zur Berechnung der effektiven Moduli und Viskositäten aufstellen:

$$K + \frac{4}{3}\mu = \varrho a^2 (1 - r^2)(1 + r^2)^2, \tag{5.20}$$

$$\frac{4\eta\omega}{3} = \frac{\varrho a^2 \cdot 2r}{(1 + r^2)^2}, \tag{5.21}$$

in welchen bedeuten: μ den Schubmodul, K die sogenannte Kompressibilität (definiert als Verhältnis der Normalspannung zur kubischen Dehnung oder Kompression), ω die Kreisfrequenz, ϱ die Dichte, a die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls, η den Koeffizienten der gewöhnlichen Viskosität und $r = \frac{\alpha a}{\omega}$ (mit der Absorption α in Neper/cm). Praktisch ist r stets kleiner als 0,1, es läßt sich daher, ohne einen großen Fehler zu verursachen, setzen

$$K + \frac{4}{3}\mu \approx \varrho a^2 \tag{5.22}$$

und

$$\eta \approx \frac{3a^3\varrho\alpha}{2\omega^2}. \tag{5.23}$$

---

*) Bei niedrigen Frequenzen sind die Schubspannungen in Lösungen hochmolekularer Substanzen durch die Nahordnung in den langen Molekülketten bedingt. Die hierbei auftretenden Deformationen werden durch einen Elastizitätsmodul von etwa 10^7 dyn/cm² bestimmt. Wird die Schwingungsdauer — wie dies bei hohen Frequenzen der Fall ist — kürzer als die Relaxationszeit, so tritt für einzelne Glieder der Molekülketten eine Schubelastizität ähnlich wie bei Kristallen auf, die durch einen Elastizitätsmodul von 10^9—10^{10} dyn/cm² gekennzeichnet ist.

Um quantitative Aussagen über den Anteil der einzelnen Relaxationszeiten machen zu können, müssen die Änderungen der Größen K, μ sowie des Elastizitätsmoduls E bei Frequenzänderung über den gesamten Frequenzbereich bekannt sein. Man könnte durch getrennte Untersuchung der Schubwellen die Änderung des Schubmoduls μ mit der Frequenz bestimmen und weiter die Frequenzabhängigkeit der Kompressibilität K und des Elastizitätsmoduls E berechnen. Das Fehlen diesbezüglicher Messungen macht jedoch derartige Berechnungen unmöglich.

Insgesamt betrachtet, führen die beobachteten Gesetzmäßigkeiten zu dem Schluß, daß dem für die Dispersion verantwortlichen Relaxationsmechanismus nicht nur eine einzige Relaxationszeit zugrunde liegen kann. So läßt sich z. B. die am Butylkautschuk zu beobachtende Frequenzabhängigkeit der elastischen Konstanten annähernd beschreiben, wenn man die Existenz zweier Relaxationszeiten, nämlich $5 \cdot 10^{-6}$ und $4 \cdot 10^{-8}$ s, zuläßt. Für Naturkautschuk und die Kautschuksorte „GR-S"*) sind bei gleichen Temperaturbedingungen etwas kleinere Relaxationszeiten, und zwar 10^{-7} und 10^{-9}, anzusetzen.

Annähernd geschätzt, besitzt die dem Vorgang der Schalldispersion im Butylkautschuk zuzuordnende Aktivierungsenergie den recht beträchtlichen Wert von ca. 20 kcal/mol.

Mit der Annahme, daß bei niedrigen Frequenzen der Schubmodul sehr klein gegenüber dem Volumelastizitätsmodul ist (der im weiteren als konstant gelten soll), läßt sich aus den gemessenen Geschwindigkeitswerten die frequenzbedingte Änderung des Schubmoduls μ berechnen. Aus den so gefundenen Werten kann dann die Größe des Elastizitätsmoduls für verschiedene Frequenzen ermittelt werden. Das Ergebnis einer derartigen, für die Kautschuksorte „GR-S" bei 20° C durchgeführten Berechnung ist in Abb. 132 graphisch dargestellt. Man erkennt daraus, daß sich der Dispersionsbereich mindestens über 6 Zehnerpotenzen der Frequenz erstreckt. Zur Erklärung des Mechanismus der Relaxationserscheinung muß natürlich das gesamte Spektrum der Relaxationszeiten bekannt sein.

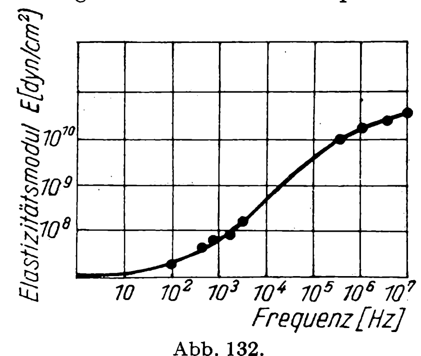


Abb. 132.
Frequenzabhängigkeit des Elastizitätsmoduls E von „GR-S"-Kautschuk

Für den Elastizitätsmodul als Funktion der Frequenz, $E(\omega)$, gilt folgende Reihenentwicklung:

$$E(\omega) = \sum_{j=0}^{\infty} A_j \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}\right), \tag{5.24}$$

*) Amerikanischer Kunstkautschuk, Mischpolymerisat aus Butadien und Styrol, entspricht etwa dem Buna-S. (Anmerkung des Übersetzers.)

die näherungsweise ersetzt werden kann durch

$$E(\omega) \cong \int_{\frac{1}{\omega}}^{\infty} F(\tau)\, d\tau \,. \qquad (5.25)$$

Hierin wird $F(\tau)$ als Intensität des Relaxationsspektrums bezeichnet. Für Butylkautschuk und „GR-S" bei 20° C ist das Relaxationsspektrum in Abb. 133 wiedergegeben. Trotz ihrer Primitivität können Berechnungen dieser Art eine gewisse Bedeutung für die Entwicklung der kinetischen Elastizitätstheorie der Hochpolymeren besitzen.

Auch für praktische Zwecke sind Messungen der beschriebenen Art von großem Wert. So zeigt z. B. Abb. 134 die auf Grund solcher Messungen berechnete Änderung des relativen Elastizitätsmoduls mit der Volumkonzentration des Füllmittels im Kautschuk „GR-S" bei verschiedenen Temperaturen.

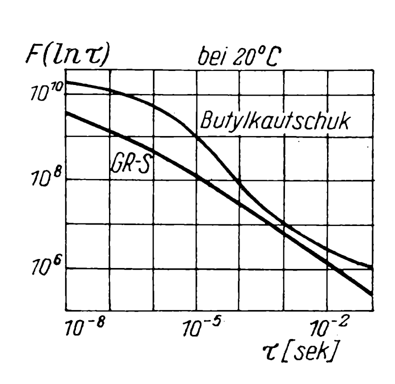


Abb. 133.
Relaxationsspektren des Butylkautschuks und „GR-S"-Kautschuks

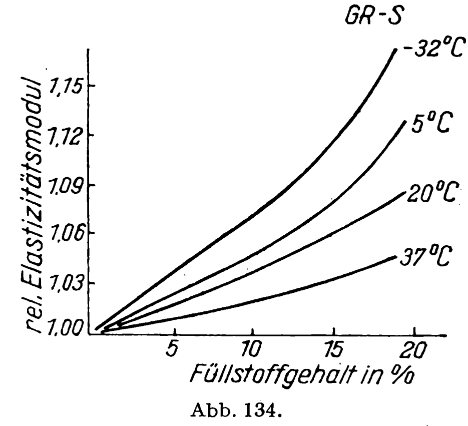


Abb. 134.
Elastische Eigenschaften des Kautschuks „GR-S" in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt, bei verschiedenen Temperaturen

Um Aufschluß über die für derartige Berechnungen maßgeblichen Ausbreitungseigenschaften der Schubwellen in Hochpolymeren und deren Lösungen zu erhalten, wurden u. a. von MASON, BAKER, MCSKIMIN und HEISS [233] entsprechende Meßmethoden entwickelt*).

Im Bereich von Ultraschallfrequenzen unter 500 kHz läßt sich die Untersuchung mit Torsionsschwingungen eines in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetauchten Quarzstabes vornehmen. Aus der Resonanzfrequenzverschiebung und der Dämpfung der Stabschwingungen kann die Schubelastizität und

*) A. I. GUBANOW [353] schlägt zur Bestimmung des Schubmoduls von elasto-viskosen Flüssigkeiten vor, die Änderung der Schwingungsfrequenz einer Fähnchenstimmgabel zu messen, die eintritt, wenn das Fähnchen der Stimmgabel die zu untersuchende Flüssigkeitsschicht berührt.

-viskosität bis auf 1% genau bestimmt werden. Für Untersuchungen bei höheren Frequenzen (bis 24 MHz) wird vorgeschlagen [233], die Reflexion von Schubwellenimpulsen an der Trennfläche eines aus geschmolzenem Quarz bestehenden Stabes gegen die zu untersuchende Flüssigkeit zu beobachten. Dabei ist die Polarisation der Schubwellen so zu wählen, daß bei der Reflexion keine Kompressionswellen entstehen können. Abb. 135 zeigt schematisch die vorgeschlagene Anordnung. An die leicht abgeschrägten Stirnseiten des aus geschmolzenem Quarz gefertigten Stabes *1* sind zwei piezoelektrische Plättchen *2* und *3* angeklebt. Eines von ihnen dient als Ultraschallgeber, das andere als Empfänger. Die Reflexion der erzeugten Schubwellen erfolgt an der Grenzfläche des Stabes *1* gegen die zu untersuchende Flüssigkeit *4*. Die Reflexionsverluste lassen sich durch einen Vergleich der Reflexionen an der freien und an der flüssigkeitsbelasteten Staboberfläche bestimmen, wobei einer evtl. Mehrfachreflexion Rechnung getragen ist. Um die bei der Reflexion an der flüssigkeitsbelasteten Stabfläche auftretende Phasenänderung messen zu können, enthält die Meßeinrichtung noch einen zweiten Quarzstab, der mit dem beschriebenen völlig identisch ist, jedoch unbelastet bleibt. Vor dem Aufbringen der Flüssigkeit wird zunächst ein Phasenabgleich vorgenommen. Dann wird der eine Quarzstab mit der Flüssigkeit belastet und mit einem Phasenschieber und eingeführtem Ohmschen Ersatzwiderstand die Phasenverschiebung bis auf 1° genau gemessen [233]. Einzelheiten der Schaltung findet der Leser in der Originalarbeit [233].

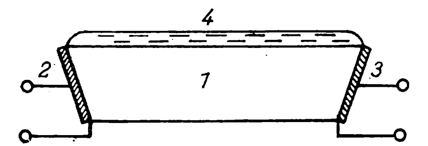


Abb. 135. Anordnung zum Studium der Schubwellen

Durchgeführte Messungen ergaben für die Potentialschwelle des viskosen Fließens einen Wert von 16 kcal/mol, während die Höhe der Potentialschwelle für die hochelastische Deformation zu 12 kcal/mol bestimmt wurde. Für Flüssigkeiten mit niedrigem Molekulargewicht gleichen sich die Höhen der erwähnten Schwelle aneinander an, eine hochelastische Deformation wird nicht beobachtet.

Große Bedeutung kommt den Ultraschallmessungen bei der Untersuchung der elastischen Eigenschaften von festen Kristallen bei verschiedenen Temperaturen zu. Von besonderem Interesse sind sie, wenn sie sich über einen Bereich bis zur Schmelztemperatur erstrecken, etwa, indem man den Schubmodul in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes mißt. Messungen dieser Art wurden an Kochsalz-Einkristallen nach der Methode des zusammengesetzten Schwingers im Temperaturbereich von 20° bis 804° C durchgeführt [234]. Der hierbei benutzte Schwinger bestand aus drei Teilen — dem Schwingquarz,

einem als Übertragungsglied dienenden Stab aus geschmolzenem Quarz und dem zu untersuchenden NaCl-Kristall. Die Anordnung dieses Gebildes in dem zur Erwärmung benutzten Rohrofen wurde so getroffen, daß sich der NaCl-Kristall in der eigentlichen Heizzone des Ofens mit gleichmäßiger Temperaturverteilung befand, während der Schwingquarz sich — dank des 30,5 cm langen Zwischenstabes aus geschmolzenem Quarz — im kühleren Teil des Ofens befand. Diese räumliche Trennung von Schwingquarz und Prüfobjekt war erforderlich, weil — wie bereits früher erwähnt — der Quarzkristall bei einer Temperatur von 570° C aus der α-Modifikation in den Zustand der β-Modifikation übergeht, die bekanntlich keinen piezoelektrischen Effekt mehr aufweist; eine Erzeugung elastischer Schwingungen wäre somit bei Temperaturen in der Nähe des Kochsalzschmelzpunktes und direkter Übertragung auf den Kochsalzkristall nicht möglich. Man hat mit der beschriebenen Anordnung alle drei Elastizitätskonstanten gemessen. Wie aus Abb. 136 hervorgeht, zeigt die den Zugwellen zugeordnete Elastizitäts-Konstante C_{44} einen fast linearen Temperaturgang bis in Schmelzpunktnähe. Auch erkennt man, daß bei Temperaturen, die nur noch um Bruchteile eines Grades vom Schmelzpunkt verschieden sind, C_{44} einen endlichen Wert aufweist.

Nach Angaben aus dem Schrifttum [235] gilt für den Zusammenhang zwischen Kompressibilität β am Schmelzpunkt, Wärmeausdehnungskoeffizienten α und spezifischem Volumen V die Beziehung:

$$\frac{\beta}{\alpha V} = 3{,}4 \cdot 10^{-9}\,. \tag{5.26}$$

Die Auswertung von Versuchsergebnissen führt uns auf einen Wert von $\beta/\alpha\, V = 7{,}2 \cdot 10^{-9}$, was als befriedigende Übereinstimmung von Theorie und Experiment angesehen werden kann.

Für die Temperaturabhängigkeit der Kompressibilität bei weit unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperaturen gilt theoretisch die Beziehung

$$\left(\frac{T_{sch}}{\beta}\right)\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right) = 1{,}17\,. \tag{5.27}$$

Experimentell ergeben sich dagegen folgende Werte:

T [°K]	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\left(\frac{T_{sch}}{\beta}\right)\left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)$	0,57	0,78	1,06	1,23	1,18	1,06	1,06	1,08.

Dies bedeutet, daß die Beziehung bei niedrigen Temperaturen keinen konstanten Wert aufweist, jedoch bei mittleren Temperaturen annähernd konstant wird.

Graphisch ist der Temperaturgang der Kompressibilität des NaCl-Kristalles in Abb. 137 dargestellt. Der dort erkennbare — an und für sich nicht zu erwartende — Abfall der Kompressibilität im Bereich der letzten 10 Grad vor dem Schmelzpunkt ist nicht durch Fehler bei der Durchführung des Versuches

bedingt, sondern dürfte dadurch zu erklären sein, daß hier die adiabatische und nicht die isothermische Kompressibilität gemessen wird. Letztere unterscheidet sich von ersterer durch das Vorhandensein des Summanden $T\alpha^2/\varrho c_p$ (s. Gl. 4.2); da aber in Schmelzpunktnähe α stark ansteigt, kann man damit rechnen, daß die isothermische Kompressibilität monoton mit der Temperatur wächst.

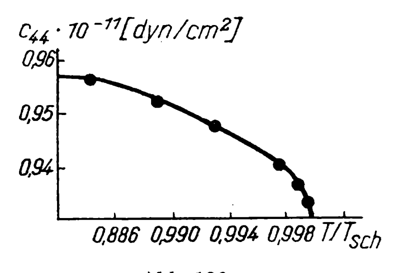


Abb. 136.
Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskonstanten C_{44} eines NaCl-Kristalles

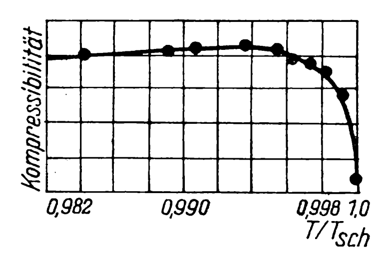


Abb. 137.
Temperaturabhängigkeit der Kompressibilität eines NaCl-Kristalles

Die gefundenen Werte gestatten, mit recht guter Genauigkeit die spezifische Wärme des NaCl bei konstantem Volumen zu ermitteln. Abb. 138 zeigt das Ergebnis einer derartigen Berechnung.

Bei ca. 700° C erreicht die Größe c_v den vom DULONG-PETIT schen-Gesetz geforderten Wert von 12 kcal und behält diesen vermutlich auch beim Schmelzen bei (zu beachten ist, daß im vorliegenden Temperaturbereich die Größen α und c_p nur ungenügend genau bekannt sind). Dieses Ergebnis deckt sich nicht mit der im Schrifttum enthaltenen Angabe [236], wonach c_v bei Temperaturen in Schmelzpunktnähe bis auf einen Wert von etwa 10 kcal absinken soll. Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich auch andere kristalline Körper mit Erfolg untersuchen.

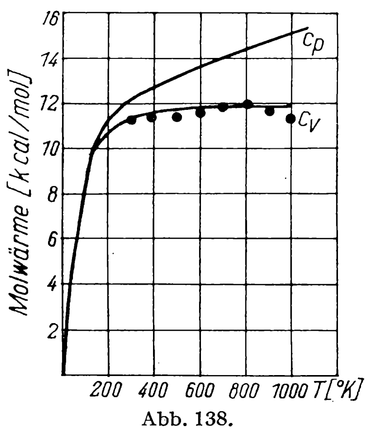


Abb. 138.
Temperaturabhängigkeit der Molwärmen eines NaCl-Kristalles

Zur Messung der Ultraschallgeschwindigkeit in Einkristallen und somit zur Bestimmung ihrer elastischen Konstanten kann man vorteilhaft die Impulsmethode anwenden.

Wird der Ultraschall vom durchschallten Medium nur wenig absorbiert, so kommt es zu Mehrfachreflexionen der Ultraschallimpulse an den gegenüber-

liegenden Begrenzungsflächen des Kristalls. Aus dem allmählichen Abklingen und dem Charakter der mehrfach reflektierten Impulse lassen sich dann Schlüsse auf den Inhomogenitätsgrad des untersuchten Kristalls ziehen.

Von S. J. SOKOLOW wurde die Ultraschallausbreitung in Quarz-Einkristallen in Richtung der optischen, elektrischen und mechanischen Achsen untersucht und dabei festgestellt, daß der Absorptionskoeffizient für die verschiedenen Richtungen unterschiedliche Werte aufweist [237]. Bei einigen Kristallen ist die Absorption in Richtung der elektrischen Achse um mehrere 10mal größer als die in Richtung der optischen Achse gemessene. Für die theoretische Erklärung dieser Erscheinung dürften Überlegungen von SCHAPOSCHNIKOW [238] von maßgeblicher Bedeutung sein, denen zufolge man es hier möglicherweise mit einer besonderen Art von Relaxationserscheinungen zu tun hat. Die piezoelektrische Polarisation, wie sie im Ergebnis der durch die Ultraschallwellen im Medium hervorgerufenen abwechselnden Dilatation und Kompression auftritt, führt beim Bestehen einer elektrischen Leitfähigkeit im Kristall zu einer zusätzlichen Absorption des Ultraschalls.

HUNTINGTON [239] hat nach der Impulsmethode Geschwindigkeit und Absorption von Ultraschallwellen (Frequenz 10 MHz) in Einkristallen von Salzen alkalischer Metalle gemessen. Auf der Grundlage dieser Messungen wurden für LiF, NaCl, KBr und KJ die in Tabelle 37 zusammengestellten Werte der verschiedenen Elastizitätskonstanten errechnet, die gute Übereinstimmung mit entsprechenden, auf andere (statische) Weise ermittelten Werten zeigen. Die Schallabsorption ist gering in Alkalihalogenidkristallen und beträchtlich in Seignettesalzkristallen.

Tabelle 37

Kristall	Elastizitätskonstante		
	$C_{11} \cdot 10^{-11}$ [dyn/cm²]	$C_{12} \cdot 10^{-11}$ [dyn/cm²]	$C_{44} \cdot 10^{-11}$ [dyn/cm²]
LiF	9,74 ± 0,01	4,04 ± 0,02	5,54 ± 0,03
NaCl	4,85 ± 0,01	1,23 ± 0,02	1,26 ± 0,03
KBr	3,45 ± 0,07	0,54 ± 0,03	0,508 ± 0,005
KJ	2,690 ± 0,005	—	0,362 ± 0,001

Wie früher schon erwähnt, wird bei der Messung der Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Impulses in einem dünnen Stab die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle

$$a = \left(\frac{E}{\varrho}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{5.28}$$

gemessen, worin E der Elastizitätsmodul und ϱ die Dichte des Stoffes ist.

Bei Messungen an kurzen und relativ dicken Stäben sind die Verhältnisse komplizierter. Als erste Welle registriert die Meßapparatur das Eintreffen der Kompressionswelle, für deren Geschwindigkeit gilt

$$a_k = \left(\frac{K + \frac{4}{3}\mu}{\varrho} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{5.29}$$

mit der Kompressibilität K und dem Schubmodul μ. Neben diesen Kompressionswellen existieren (verschieden bezeichnete) Schubwellen, die an den Grenzflächen des untersuchten Stabes beim Einfallen der Kompressionswellen entstehen, mitunter aber auch nicht auftreten.

Man hat die Impulsmethode mit Erfolg zur Untersuchung der Temperatur- und Druckabhängigkeit des elastischen Verhaltens hochpolymerer Stoffe angewandt [240] und fand z. B. für Polyäthylen die in Tabelle 38 zusammengestellten Werte der Longitudinalwellen-Geschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

Tabelle 38

Druck [at]	Schallgeschwindigkeit im Polyäthylen [m/s]			
	31° C	45° C	55° C	73° C
170	2064	1918	1837	1716
340	2129	1991	1904	1792
510	2193	2061	1973	1864
680	2257	2123	2034	1925
850	2320	2179	2095	1986
1020	2374	2227	2152	2040

Weiterhin bieten Ultraschallmessungen die Möglichkeit, das Verhalten verschiedenster Festkörper bei extrem niedrigen Temperaturen zu untersuchen. So hat man in jüngster Zeit die Geschwindigkeit der Longitudinal- und Transversalwellen im festen Beryllium in einem Temperaturbereich von 300° K bis 23° K für die Longitudinalwelle und 300° K bis 3° K für die Transversalwelle gemessen [241]. Anlaß zu diesen Messungen gab u. a. der Umstand, daß gerade beim Beryllium ein anomaler Verlauf der spezifischen Wärme im Temperaturbereich von 10° bis 14° K beobachtet wird, was die Existenz einer ähnlichen Anomalie auch im Verhalten der Schallgeschwindigkeit und -absorption vermuten ließ.

Die gemessenen Geschwindigkeiten der longitudinalen (a_d) und transversalen (a_s) Wellen sind in Tabelle 39 wiedergegeben.

Bemerkenswert ist der außerordentlich hohe Wert der Schallgeschwindigkeit im Beryllium von 12000 m/s. Es existieren nur sehr wenige Stoffe, die derartig hohe Schallgeschwindigkeiten aufweisen — so etwa der Diamant, für den eine Schallgeschwindigkeit von 16000 m/s errechnet wurde. Das vermutete anomale

Verhalten der Geschwindigkeit und Dämpfung des Schalles im Beryllium bei Temperaturen zwischen 10 und 14° K wird durch die Versuchsergebnisse nicht bestätigt. Sollte daher die erwähnte Anomalie im Verhalten der spezifischen Wärme durch Änderungen des Kristallgitters verursacht werden, so müssen diese Änderungen jedenfalls so geartet sein, daß sie die Schallgeschwindigkeit (mehr als um 1%) nicht beeinflussen. Andererseits darf, falls die Anomalie einem Elektronenübergang zuzuschreiben sein sollte, dieser Übergang keinen Einfluß auf die Schallabsorption ausüben.

Tabelle 39

T°K	$a_d \cdot 10^{-3}$ [m/s]	$a_s \cdot 10^{-3}$ [m/s]	T°K	$a_d \cdot 10^{-3}$ [m/s]	$a_s \cdot 10^{-3}$ [m/s]
300	12,55	8,83	120	12,66	8,90
280	12,56	8,84	80	12,66	8,90
260	12,59	8,86	40	12,66	8,90
240	12,63	8,88	23	12,66	—
220	12,65	8,89	20	—	8,90
180	12,65	8,90	3		8,90
160	12,66	8,90			

Eine Schwierigkeit, sie sich allgemein bei der Untersuchung fester Körper nach der Impulsmethode bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes bemerkbar macht, besteht darin, daß gewöhnlich infolge der unterschiedlichen Wärmeausdehnungszahlen von Quarz und Probekörper der mechanische Kontakt zwischen diesen gestört wird. Normale Kitte und Klebstoffe sind zur Befestigung des Schwingquarzes am Probekörper unter diesen Verhältnissen nicht verwendbar. Gute Erfolge wurden mit einem Gemisch von Äther, Isopentan und Äthylalkohol im Volumverhältnis 5 : 6 : 2 erzielt [242]. Es empfiehlt sich, von diesem eigenartigen „Klebstoff" bei Arbeiten in der Nähe des absoluten Nullpunktes Gebrauch zu machen, wenngleich auch er nicht in jedem Fall guten Kontakt zwischen Schwingquarz und zu untersuchendem Körper gewährleistet.

Was die Ultraschallmessungen weiterhin sehr wertvoll macht, ist die Möglichkeit, mit ihrer Hilfe auch die Kinetik verschiedener Vorgänge in festen Körpern erforschen zu können. Im folgenden seien hierfür einige Beispiele gebracht.

Eine Kupfer-Gold-Legierung von der Zusammensetzung Cu_3Au bildet bei langsamer Abkühlung Kristalle mit kubischem Gitter. Bei Erwärmung verschwindet der Ordnungszustand wieder, und oberhalb 390° C stellt die Legierung eine feste Lösung dar. Indem man nun die Änderung der Elastizitätskonstanten mit abnehmendem Ordnungszustand verfolgt, bietet sich eine Möglichkeit, nachzuprüfen, inwieweit die bestehenden theoretischen Vorstellungen von der Natur der im Kristallgitter wirkenden Kräfte der Wirklichkeit entsprechen.

SINGER [243] hat nach der Methode des zusammengesetzten Schwingers die elastischen Konstanten von Cu_3Au-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen gemessen und ist dabei zu den in Abb. 139 graphisch dargestellten Ergebnissen gekommen. Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten hat bei Temperaturen bis etwa 200° C fast linearen Charakter und wird dann steiler, was von einem schnellen Verschwinden des Ordnungszustandes im Kristall zeugt. Die sprunghafte Änderung der Konstanten bei einer bestimmten Temperatur ist dahingehend zu deuten, daß hier die Fernordnung verschwindet und die Nahordnung geringer wird.

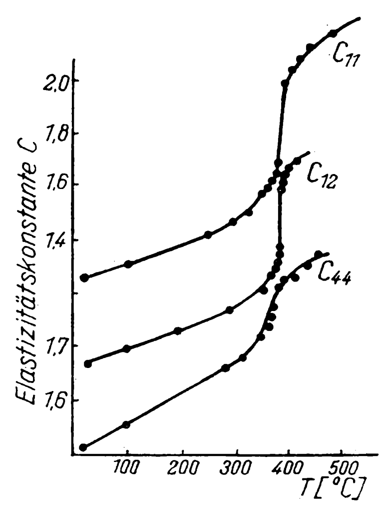


Abb. 139. Temperaturabhängigkeit der Elastizitätskonstanten eines Cu_3Au-Kristalles

In der Nähe des Umwandlungspunktes setzt eine zeitliche Änderung der Elastizitätskonstanten ein, ohne daß die Temperatur verändert wird. Der Gleichgewichtszustand stellt sich dabei so langsam ein, daß man genügend Zeit hat, die Kinetik des Umwandlungsvorgangs durch Verfolgen der Elastizitätskonstanten zu erforschen. Der Umstand, daß die Kurven der Abb. 139 auch hinter der Unstetigkeitsstelle einen erheblichen Neigungswinkel zur Abszissenachse aufweisen, spricht für das Fortbestehen einer gewissen Ordnung in der Legierung auch oberhalb der Umwandlungstemperatur.

Die für das elastische Verhalten des Kupfers maßgeblichen Konstanten lassen sich theoretisch berechnen. Dabei ergibt sich die Elastizitätskonstante C_{44} aus einer Berechnung der Energieänderung, die mit der (ohne Volumenänderung erfolgenden) Scherung verbunden ist. Für eine überschlägliche Rechnung genügt es, lediglich die elektrostatischen Wechselwirkungen zu berücksichtigen.Die quantenmechanischen (Austausch-)Wechselwirkungen, wie sie durch Überdeckung der Elektronenschalen hervorgerufen werden, gehen bei dieser Berechnung in das Glied ein, das die Abstoßung bei der elektrostatischen Wechselwirkung berücksichtigt. Das Ergebnis einer derartigen theoretischen Berechnung des Moduls C_{44} zeigt — wie aus Tabelle 40 hervorgeht — befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment.

Die Anwendung dieser Überlegungen auf die Cu_3 Au-Legierung führt — da die Cu- und Au-Ionen gleiche Ladungen tragen — zunächst zu dem Schluß, daß die rein elektrostatischen Wechselwirkungen bei Änderungen des Ordnungszustandes der Legierung nicht gestört werden. Dagegen ändert sich — je nach Art des Nachbarions — die Überdeckung der Elektronenschalen, eine Abhängigkeit des C_{44}-Wertes vom Ordnungszustand der Legierung ist somit zu

erwarten. Naheliegenderweise bringt man deshalb die sprunghafte Änderung der Elastizitätskonstanten am Umwandlungspunkt mit einer entsprechenden sprungartigen Änderung des Ordnungszustandes der Legierung in ursächlichen Zusammenhang.

Tabelle 40

Art der Wechselwirkung	Komponente der Konstanten C_{44}
Elektrostatische Wechselwirkung	26
Überdeckung der Elektronenschalen	63
Insgesamt	89
Experimentell ermittelter Wert	82

Aus den gefundenen Werten der Elastizitätskonstanten läßt sich die reziproke Kompressibilität berechnen:

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{3\,(C_{11} + 2C_{12})}. \tag{5.30}$$

Da die Größe $1/\beta$ (ebenso wie die Kompressibilität) von der zweiten Ableitung der inneren Energie des Stoffes nach dem Volumen abhängig ist, läßt sich eine sprunghafte Änderung auch dieser Größe bei der Umwandlungstemperatur vermuten. Entsprechende Berechnungen (Tabelle 41) zeigten, daß etwas derartiges tatsächlich zu beobachten ist.

Tabelle 41

t [°C]	20	100	200	250	300	325	350	360	370
$\frac{1}{\beta}$	1,558	1,558	1,543	1,529	1,515	1,515	1,502	1,481	1,475
t [°C]	380	385	387,5	387,5	390	395	400	410	420
$\frac{1}{\beta}$	1,449	1,431	1,401	1,366	1,366	1,366	1,361	1,361	1,361

Hierzu ist allerdings zu bemerken, daß die Gesamtänderung der Größe $1/\beta$ am Umwandlungspunkt nur etwa zweimal so groß ist wie der beim angewandten Verfahren mögliche Meßfehler, man also auf Grund der Temperaturabhängigkeit dieser Größe nur schwer eine Aussage über den Umwandlungsprozeß in der Legierung machen kann.

Als weitere Besonderheit ist schließlich zu erwähnen, daß bei Annäherung an den Umwandlungspunkt von tieferen Temperaturen her dieser bei 387,5° C, von höheren Temperaturen her jedoch erst etwa 2° tiefer erreicht wird, man also beim Pendeln der Temperatur um den fraglichen Bereich etwas Ähnliches wie eine Hysteresisschleife zu beobachten hat. Möglicherweise wird dieses „Nacheilen" durch den langsamen Ablauf der Diffusion im festen Körper verursacht.

Befindet sich die Cu_3 Au-Legierung in völlig geordnetem Zustand, so enthält ihr Kristallgitter eine maximale Anzahl Nachbarpaare der Art Cu-Au. Mit zunehmender Desorientierung wächst die Anzahl der Nachbarpaare vom Typ Au-Au bzw. Cu-Cu. Auf Grund der beschriebenen Ultraschallmessungen ist es möglich, Aufschluß über derartige Veränderungen zu gewinnen.

Ähnliche Untersuchungen befaßten sich mit dem Verfestigungsprozeß von Al-Cu-Legierungen und dem Rekristallisationsprozeß im Aluminium nach vorangegangener Kaltverformung.

In durchsichtigen isotropen Festkörpern kann die Ultraschallgeschwindigkeit durch Beobachtung der Lichtbeugung am Ultraschallgitter*) ermittelt werden [354]. PROTZMANN hat auf diese Weise die Ausbreitung von Ultraschall (Frequenz 3—11 MHz) in „Plexiglas" bei Temperaturen zwischen 24 und 90° C untersucht und dabei eine Umwandlung zweiter Art festgestellt [244]. Wie die gemessenen Werte zeigen, ändert sich der Temperaturkoeffizient der Schallgeschwindigkeit sprungartig bei einer bestimmten Temperatur (siehe Tabelle 42). Dies dürfte jedoch nicht auf Relaxationserscheinungen zurückzuführen sein. Nach der Relaxationstheorie erfolgen nämlich die Umwandlungen in Polymeren bei einer Temperatur, für die die Relaxationszeit β

Tabelle 42

Stoff	Frequenz [MHz]	Umwandlungstemperatur [° C]	Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit $\frac{da}{d\frac{1}{T}} \cdot 10^{-5}$ unterhalb der Umwandlungstemperatur	oberhalb der Umwandlungstemperatur
„Plexiglas II" Erweichungstemperatur $T = 90°$ C	3	63	2,6	7,5
	5	60	3,6	5,5
	9	54	2,0	7,2
	11	49	2,0	4,7
„Plexiglas 1 A" $T = 81°$ C	3	65	3,1	12,5
„Plexiglas 1 A" $T = 76°$ C	9,6	53	3,0	11,0

*) Bei optischen Untersuchungen der Schallausbreitung in kristallinen Körpern ist zu berücksichtigen, daß das Licht nicht nur durch die longitudinalen, sondern auch durch die transversalen elastischen Wellen abgebeugt werden kann. Die Lichtbeugung an Transversalwellen in Kristallen mit kubischem Gitter hat u. a. I. G. MICHAILOW [356] untersucht.

größenordnungsmäßig gleich der Schwingungsdauer der Schallwelle ist. Nimmt man an, daß die Viskosität der Polymeren sich mit der Temperatur nach der Gleichung

$$\eta = A e^{\frac{B}{T}} \tag{5.31}$$

ändert und daß die Relaxationszeit β mit der Viskosität unmittelbar verbunden ist durch die Beziehung

$$\beta = \frac{\eta}{M} = \frac{A}{M} e^{\frac{B}{T}}, \tag{5.32}$$

so ergibt sich folgende Näherungsformel für die Umwandlungstemperatur T_0:

$$T_0 = \frac{B}{\ln M - \ln A + \ln \beta}. \tag{5.33}$$

Diesem Ausdruck zufolge müßte mit wachsender Frequenz (abnehmendes β) die Umwandlungstemperatur ebenfalls steigen. Der Versuch zeigt jedoch einen gerade umgekehrten Verlauf (Abb. 140). Durch Ändern der eingangs angenommenen Beziehungen könnten zwar Theorie und Experiment in Einklang miteinander gebracht werden, jedoch erscheint es natürlicher, anzunehmen, daß im betrachteten Fall die Umwandlung nicht durch die gewöhnlichen Relaxationserscheinungen bedingt ist. Vielmehr dürfte hierfür eine Veränderung im Charakter der von den Molekülen des hochpolymeren Stoffes ausgeführten Wärmebewegung verantwortlich sein.

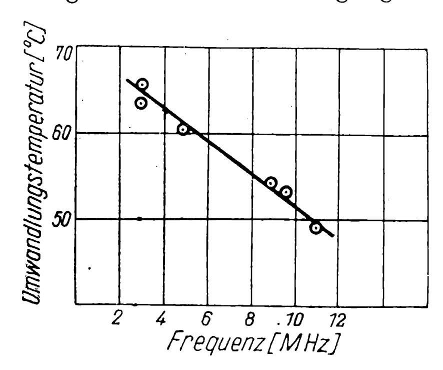


Abb. 140.
Frequenzabhängigkeit der Umwandlungstemperatur von Plexiglas

Für Schallabsorptionsmessungen in festen Körpern sind in letzter Zeit verschiedene Präzisionsverfahren entwickelt worden, was erwarten läßt, daß derartige Messungen weitgehend zur Untersuchung der verschiedensten Eigenschaften von Festkörpern Anwendung finden werden.

In einem polykristallinen Körper, dessen Einzelkristalle um vieles kleiner sind als die Wellenlänge der Schallschwingung, kann die Schallabsorption durch thermische Vorgänge bei der Wellenausbreitung wie folgt erklärt werden. Ist die Größe d eines Einzelkristalles wesentlich kleiner als die Wellenlänge λ, so ist natürlicher anzunehmen, daß sich jeder Einzelkristall in einem Gebiet mit homogener Druckverteilung befindet. Die jedem Einzelkristall eigene Anisotropie sowie die Grenzbedingungen seiner Oberflächen verursachen im Kristall heterogene Formänderungen, die merkliche Unterschiede über Strecken von der Größenordnung der mittleren Einzelkristallgröße d

aufweisen. Ist T die hierbei auftretende Temperaturdifferenz, so kann — da sich diese Temperaturdifferenz ja nur auf eine Strecke von der ungefähren Länge d bezieht — der Temperaturgradient T/d wesentlich größer sein, als dies bei der Schallausbreitung in einem homogenen Medium der Fall ist. Die der Wärmeleitfähigkeit zuzuschreibenden Verluste können infolgedessen derart zunehmen, daß sie die Größe der durch innere Reibung verursachten Verluste merklich überschreiten.

Ist die zum Temperaturausgleich erforderliche Zeit klein gegenüber der Schwingungsdauer, d. h., wird mit relativ langen Wellenlängen gearbeitet, so ist der Theorie [17, 329] zufolge der Absorptionskoeffizient proportional dem Quadrat der Frequenz. Für hohe Frequenzen führt die Theorie zu einer Frequenzunabhängigkeit der Schallabsorption.

Wie jedoch von M. ISSAKOWITSCH [330] hierzu festgestellt wurde, berücksichtigt die erwähnte Theorie lediglich den Temperaturausgleich innerhalb der Einzelkristalle. Diese werden gewissermaßen als wärmeisoliert betrachtet und dementsprechend adiabatische Grenzbedingungen für die Lösung der Aufgabe zugelassen. Wären diese Annahmen zutreffend, so müßte man erwarten, daß die Temperaturunterschiede zwischen den Grenzflächen verschiedener Kristalle größenordnungsmäßig mit den innerhalb der Kristalle auftretenden übereinstimmen. Tatsächlich kommt es jedoch zu einem Ausgleich der Temperaturunterschiede zwischen den einzelnen Kristallen und als Folge hiervon zu einer zusätzlichen Absorption von Schallenergie. Unter Berücksichtigung dieses nichtadiabatischen Charakters der Grenzbedingungen kommt man [330] zu einer Beziehung für den Absorptionskoeffizienten, die für niedrige Frequenzen — in Übereinstimmung mit der zuerst erwähnten Theorie — eine quadratische Abhängigkeit der Schallabsorption von der Frequenz ergibt. Für hohe Frequenzen dagegen führt die Berücksichtigung des Wärmeaustausches an den Grenzflächen der Einzelkristalle zu einer anderen Frequenzabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten — es erweist sich nämlich, daß dieser dann der Quadratwurzel aus der Frequenz der Schallschwingungen proportional ist*).

Die Schallabsorption in polykristallinen Körpern wächst mit zunehmender Inhomogenität derselben. Besonders starke Schallabsorption wird in Metallen mit grober Kornstruktur beobachtet [17]. Die Absorption ist hier weitgehend durch die Temperaturschwankungen bedingt, die bei der Ausbreitung der Ultraschallwelle an den Grenzen der Einzelkristalle auftreten. Es kommt hierdurch zu Wärmeströmungen, die die Verluste an Schallenergie erhöhen. Die thermo-elastischen Eigenschaften eines polykristallinen Körpers hängen von der Größe und Orientierung der Einzelkristalle ab. Da sie andererseits auch für die Verluste an akustischer Energie ΔE maßgebend sind, gilt:

$$\Delta E = \varphi (d, a).$$

*) Berechnungen von L. GUREWITSCH zufolge [360] verläuft bei der Ausbreitung hochfrequenten Schalles in Metallen dessen Absorption direkt proportional der Frequenz.

Hierin bedeuten d die mittlere Korngröße und a einen die Orientierung der Einzelkristalle bezeichnenden Parameter.

Von wesentlichem Einfluß auf die Absorption des Ultraschalls in einem polykristallinen Körper ist das Verhältnis von Ultraschall-Wellenlänge λ und mittlerer Kristallgröße d, d. h. die Größe $k = F(d/\lambda)$. Wie Versuche ergaben, nimmt die Schallabsorption mit wachsendem d/λ zu. Besonders hohe Werte erreicht sie, wenn die mittlere Größe der Einzelkristalle und die Wellenlänge des Ultraschalles von gleicher Größenordnung sind ($d/\lambda \geqq 1$).

Die Schwächung des Ultraschalls wird unter diesen Umständen weniger durch Absorption als vielmehr durch diffuse Streuung der Ultraschallwellen hervorgerufen. Physikalisch ähnelt das Bild der Schallausbreitung dann dem Durchgang von Lichtwellen durch ein trübes Medium. Nach Angaben von MASON und MCSKIMIN [331] ist die Abnahme der Schallintensität dann überwiegend durch diffuse Streuung der Schallenergie bedingt, wenn die mittlere Korngröße mindestens dreimal so groß wie die Wellenlänge des Ultraschalls ist.

Den Einfluß von Inhomogenitäten und elastischer Anisotropie des Mediums auf die Absorption der Ultraschallwellen haben u. a. S. SOKOLOW [237, 245] sowie W. ROTH und N. OTPUSCHENNIKOW [332, 346] untersucht. Beim Durchschallen verschiedener Armco-Eisenproben, die künstlich erzeugte Anisotropie besaßen, wurde festgestellt, daß die Ultraschallimpulse in Richtung der gestreckten Fasern durchgelassen, senkrecht zu dieser Richtung jedoch vollkommen absorbiert werden.

Um den Einfluß der mittleren Korngröße auf die Ultraschall-Absorption zu klären, hat man die Schallausbreitung in Eisenproben verschiedener Struktur untersucht. Die Probekörper wurden zu diesem Zweck mit einer Ultraschallfrequenz von 4 MHz durchschallt und dabei mit einem piezoelektrischen Empfänger und Oszillographen die relativen Intensitäten des aus der Probe wieder austretenden Schallimpulses gemessen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 141a wiedergegeben, und zwar sind dort in Abszissenrichtung die mittlere Korngröße und als Ordinate die relativen Austrittsintensitäten der Ultraschallimpulse aufgetragen. Wie aus den Versuchsergebnissen zu schließen ist, hängt die Absorption des Ultraschalls weitgehend vom Vorhandensein elastischer Inhomogenitätsstellen im Medium sowie von deren Größe ab. Zur Illustration dieser Abhängigkeit mögen die beiden Mikroschliffaufnahmen der Abb. 141b und c dienen, die zu den Meßpunkten b und c des Diagramms Abb. 141a gehören.

Hiermit schließen wir die Übersicht über die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten von Ultraschallmethoden für chemisch-physikalische Untersuchungen an Festkörpern ab und stellen dabei gleichzeitig fest, daß diese durchaus keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt. So wurde z. B. die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung (Defektoskopie) mittels Ultraschall [246, 249, 296] gar nicht behandelt. In Anbetracht der Wichtigkeit dieses Gebietes hätte ihm ein besonderes Kapitel gewidmet werden müssen. Da jedoch eine

spezielle Monographie hierüber zum Druck vorbereitet wird und außerdem Carlin in seinem Buch „Der Ultraschall" hauptsächlich dieses Anwendungsgebiet des Ultraschalls behandelt, hielten wir dessen Nichtbeachtung an dieser Stelle für zulässig.

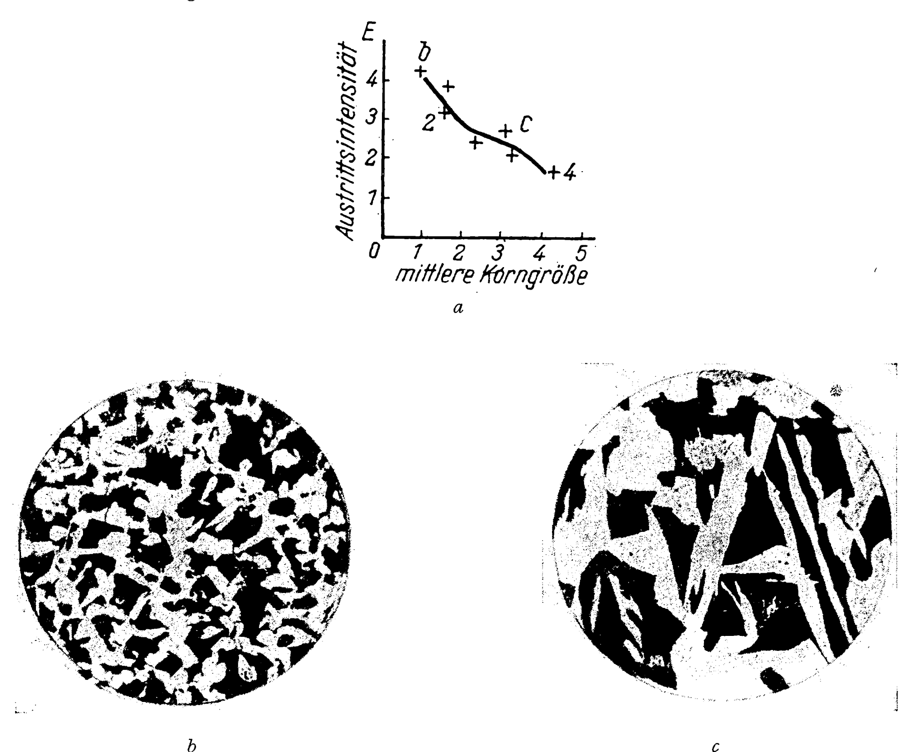


Abb. 141. Abhängigkeit der Schallabsorption von der Struktur des Metalls

Nicht erwähnt wurde ferner die Möglichkeit, Ultraschallmessungen zur Bestimmung der Atomwärmen fester Körper heranzuziehen, wie auch eine Reihe weiterer Fragen, denen jedoch im Rahmen vorliegenden Buches weniger Bedeutung zukommt.

VI. Die Anwendung des Ultraschalls zur Untersuchung disperser Systeme

Der Ultraschall hat heutzutage auf den verschiedensten Gebieten der Kolloidchemie Eingang gefunden. Im Rahmen dieses Kapitels sollen daher nicht nur seine Anwendungsmöglichkeiten für meßtechnische Zwecke, sondern auch die Veränderungen besprochen werden, die im untersuchten System als unmittelbare Folgeerscheinung der Beschallung auftreten.

Ultraschall wie auch Hörschall können verschiedene Erscheinungen hervorrufen, denen große Bedeutung für die Kolloidchemie zukommt. Dies sind einerseits solche Vorgänge wie Emulgierung von Flüssigkeiten, Dispergierung fester Körper in Flüssigkeiten, Verflüssigung tixotroper Gele, Depolymerisation großer Moleküle usw. Andererseits kann die Einwirkung von Ultraschall zur Zusammenballung suspendierter Teilchen, Koagulation von Aerosolen, Ausrichtung anisodimensionaler Teilchen und einer Reihe weiterer Erscheinungen führen. Unterkühlte Flüssigkeiten kristallisieren schnell, wenn man sie mit Ultraschall beschallt, desgleichen ändern Metalle ihre Struktur, wenn sie während des Erstarrungsprozesses beschallt werden.

Besonders zu erwähnen ist, daß bei den oben betrachteten Erscheinungen kein grundsätzlicher Unterschied dazwischen besteht, ob die Beschallung mit Hör- oder Ultraschall erfolgt. Praktisch ist jedoch der Unterschied hauptsächlich dadurch gegeben, daß je nach Frequenzbereich mehr oder weniger bequeme Schallerzeugungsverfahren in Frage kommen und die Absorption der Schallschwingungen im untersuchten Medium verschieden stark ist.

Allgemein können für kolloidchemische Untersuchungen sämtliche bisher betrachteten Ultraschallgeneratoren benutzt werden, wobei man gewöhnlich für Frequenzen über 100 kHz Piezoquarz-Schallgeber verwendet, bei Frequenzen bis zu 50 kHz jedoch magnetostriktive Schwinger bevorzugt.

Zur Erforschung der Koagulation von Aerosolen und Hydrosolen werden möglicherweise Gasstrahlgeneratoren Anwendung finden, die bereits mit gutem Erfolg zur Herstellung von Emulsionen eingesetzt werden konnten [308].

Eingehende Untersuchungen zur Frage der Emulsionsherstellung mittels Ultraschall wurden von S. N. Rshewkin und E. P. Ostrowski [252, 253] angestellt, die im Frequenzbereich von 40 bis 60 kHz mit einer Leistung von 1 kW und einer Spannung von etwa 5 kV am Quarzschwinger arbeiteten. Sie kamen dabei zu folgender Vorstellung vom Mechanismus des bei der Beschallung einsetzenden Dispergierungsvorganges:

Die Ultraschallwelle durchdringt das zu dispergierende Teilchen und ruft dabei an verschiedenen Stellen desselben unterschiedliche Beschleunigungen hervor; es tritt somit eine Kraft auf, die bestrebt ist, das Teilchen zu sprengen. Bei einer Druckamplitude P_0 in der Schallwelle ist die Beschleunigungsamplitude g_0 durch die Beziehung

$$g_0 = \frac{P_0 2\pi}{\varrho\lambda}$$

gegeben, worin ϱ die Dichte des Teilchens und λ die Wellenlänge der Ultraschallschwingung bedeuten. Ist Δx die Größe des Teilchens in Richtung der Schallausbreitung, so gilt für die entsprechende Beschleunigungsänderung Δg:

$$\Delta g = \frac{P_0 4\pi}{\varrho\lambda^2} \Delta x .$$

Hieraus ergibt sich, daß z. B. bei den Werten $\Delta x = 1\,\mu$, $\lambda = 0{,}25$ cm und $P_0 = 0{,}5 \cdot 10^6$ Mikrobar die Beschleunigungsdifferenz etwa 30 mal größer ist als die Erdbeschleunigung. Die diesem entsprechende Kraft wird in vielen Fällen zur Dispergierung der Teilchensubstanz ausreichen. J. I. Frenkel [254] hat später auch die depolymerisierende Wirkung des Ultraschalls auf ähnliche Weise erklärt.

Von wesentlicher Bedeutung für die Emulgierung sind die Transversalschwingungen, die während der Beschallung in den Wänden des Emulgierungsgefäßes auftreten.

Im Schrifttum wird auch darauf hingewiesen, daß nichtmetallische Systeme bei der Beschallung im Vakuum oder unter hohem Druck keine Emulsion bilden. Nach Meinung einiger Forscher muß dieser eigenartige Einfluß der Gasphase ausnahmslos bei allen nichtmetallischen Systemen zu beobachten sein [255].

Kavitationserscheinungen spielen bei der Emulsionsentstehung unzweifelhaft eine große Rolle.

S. N. Rshewkin und E. P. Ostrowski haben wäßrige Emulsionen von Quecksilber, Vaselinöl, Benzol, Transformatorenöl und Paraffin hergestellt. Die Quecksilberemulsion besaß schwarzviolette Färbung und hielt sich über mehrere Tage bei nur langsam fortschreitendem Zerfall. Unter dem Mikroskop mit 2000facher Vergrößerung waren die einzelnen Quecksilberteilchen gut sichtbar; ihr Durchmesser betrug etwa 0,5 μ. Bei höchster Dichte enthielt 1 cm^3 Emulsion 5 mg Quecksilber.

Die elektrische Leitfähigkeit einer durch 3 Minuten lange Beschallung erzeugten Emulsion betrug $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1} cm^{-1}, war jedoch nach 3 Stunden bis auf $0{,}31 \cdot 10^{-5}$ Ohm^{-1} cm^{-1} gesunken.

Mit zunehmender Beschallungsdauer steigt die elektrische Leitfähigkeit der Emulsion, wie dies aus den Werten der Tabelle 43 hervorgeht.

Tabelle 43

Beschallungsdauer [min]	Elektrische Leitfähigkeit [Ohm^{-1} cm^{-1}]
2	$0{,}23 \cdot 10^{-5}$
3	$0{,}50 \cdot 10^{-5}$
5	$0{,}83 \cdot 10^{-5}$

Ölemulsionen lassen sich sehr leicht herstellen und halten sich mehrere Wochen, ohne zu zerfallen. RSHEWKIN hat in den von ihm erzeugten Ölemulsionen Teilchengrößen von 2 bis 0,2 μ festgestellt.

Bei Anwendung entsprechender Schutzmaßnahmen lassen sich leicht 75%ige Emulsionen von Öl in Wasser erzielen.

Allgemein gilt für die Ultraschall-Emulgierungsverfahren, daß sie praktisch auf beliebige Substanzen angewandt werden können, zu reproduzierbaren Ergebnissen führen und mit sehr großen wie auch kleinsten (Tropfen!) Substanzmengen durchführbar sind*).

Durch Beschallen einer aus zwei nicht mischbaren Metallen (z. B. Blei und Aluminium) bestehenden Schmelze kann man eine Metallemulsion herstellen, die nach der Erstarrung ein disperses Metallsystem darstellt, das verschiedene vom metallurgischen Standpunkt wünschenswerte Eigenschaften aufweist [256].

Wesentliche Bedeutung für den Emulgierungsprozeß kommt den an der Trennfläche der beiden Flüssigkeiten wirkenden Wechselwirkungskräften zu [257]. Untersuchungen der Dispergierung von Quecksilber [258] zeigten ferner, daß für die Kinetik der Emulgierung das Vorhandensein von oberflächenaktiven Stoffen eine maßgebliche Rolle spielt.

Wird ein System Quecksilber-Vaselinöl mit so geringer Intensität beschallt, daß eine Dispergierung noch nicht eintritt, so genügt ein geringer Zusatz von Stearinsäure, um die Emulsionsbildung auszulösen. Außerdem geht die Emulgierung in polaren Flüssigkeiten leichter als in unpolaren vonstatten.

Von den verschiedenen vorgeschlagenen technischen Anwendungen der Emulgierung mittels Ultraschall sei hier die Erzeugung von Emulsionen von Wasser in Kraftstoffen für verschiedene Verbrennungsmotoren [259] erwähnt. Die Emulgierung bewirkt hier eine Qualitätssteigerung des Kraftstoffes und ein besseres Arbeiten der mit ihm betriebenen Motoren**).

Außer Flüssigkeiten lassen sich auch feste Körper mit Ultraschall dispergieren.

---

*) Über die Erzeugung von Emulsionen und Suspensionen durch Ultraschalleinwirkung siehe auch eine Arbeit [349] von A. A. MOROSOW und G. W. MILINSKAJA.

**) In Anbetracht der großen Bedeutung der Ultraschall-Dispergierung haben JANOWSKY und POHLMANN [308] einen besonderen mechanischen Ultraschallgenerator konstruiert, mit dem große Flüssigkeitsmengen beschallt werden können.

So haben RSHEWKIN und OSTROWSKI [253] Schwefel, Zink, Wismut, Kupfer und Silber in Wasser dispergiert. S. J. SOKOLOW [260] untersuchte die dispergierende Wirkung von Ultraschall bei Blei, Zink, Kupfer, Aluminium und Eisen in verschiedenen Medien. Seinen Beobachtungen zufolge dispergieren Metalle in Alkoholen leichter, in Wasser und Benzol dagegen schwerer. Eingehende Untersuchungen über die Dispergierung von Metallen in Flüssigkeiten wurden von L. N. SOLOWJOWA angestellt [258].

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Dispergierung sind — nach RSHEWKIN — die Kavitationserscheinungen, wie sie in Flüssigkeiten unter der Einwirkung kräftiger Ultraschallfelder auftreten. Sie bestehen darin, daß in der Welle im Augenblick des kleinsten Druckes Hohlräume in der Flüssigkeit entstehen, die bei der darauf folgenden Kompression wieder verschwinden können. Beim Zusammenfallen dieser Hohlräume entwickeln sich innerhalb sehr kleiner Volumina gewaltige Drücke von mehreren zehntausend Atmosphären. Die hiermit verbundenen hydraulischen Stöße können durchaus zur Dispergierung eines in der Flüssigkeit befindlichen festen Körpers führen. Von diesem Gesichtspunkt betrachtet, ähnelt die Ultraschall-Dispergierung der gewöhnlichen mechanischen Dispergierung durch Schlag oder Zerreiben.

Um Klarheit über den Mechanismus der Dispergierung zu gewinnen, wurde der Einfluß untersucht, den an der Oberfläche des zu dispergierenden Festkörpers adsorbierte Zusätze auf den Dispergierungsverlauf ausüben. Infolge einer derartigen Adsorption nimmt die Oberflächenenergie des Festkörpers und folglich auch seine Härte ab, er läßt sich somit leichter zerkleinern. Offensichtlich muß auch die Polarität des Mediums, in dem die Dispergierung erfolgt, auf diesen Vorgang einen Einfluß ausüben. Tabelle 44 zeigt hierzu Versuchsergebnisse, die von SOLOWJOWA bei der Dispergierung verschiedener Metalle in destilliertem Wasser (als polarer Flüssigkeit) und Vaselinöl (als unpolarer Flüssigkeit) erzielt wurden. Die zweite und dritte Spalte der Tabelle enthalten die Metallmengen (in Milligramm), die pro cm² Oberfläche des Festkörpers nach 40 Minuten Beschallung dispergiert waren.

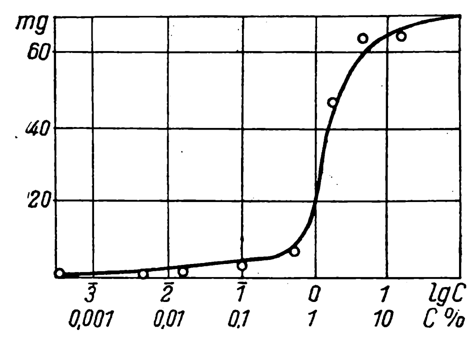


Abb. 142. Beeinflussung der Dispergierung von Blei durch Zusatz von Oleinsäure. Abszisse: Logarithmus der Säurekonzentration; Ordinate: dispergierte Bleimenge in mg

Tabelle 44

Metall	Dispergierte Metallmenge in mg pro cm² Oberfläche	
	in Wasser	in Vaselinöl
Cu	0	0
Al	0,097	0
Ni	0,122	0
Sn	0,322	0
Pt	0,387	0
Au	0,894	0
Cd	1,60	0,87
Zn	2,3	0
Mg	3,0	—
Bi	4,2	0,956
Pb	23,4	0,167

Weiterhin geht der Einfluß der Polarität des Mediums aus Abb. 142 hervor — diese zeigt die Abhängigkeit der im Vaselinöl dispergierten Bleimenge von der Konzentration eines Oleinsäurezusatzes. Wie aus dem Diagramm zu erkennen ist, wird der Dispersionsvorgang durch die beigemischte Oleinsäure gefördert. Ähnlich wirkt sich ein Zusatz von Stearinsäure aus, für den entsprechende Versuchsergebnisse in Tabelle 45 zusammengestellt sind.

Tabelle 45

Stearinsäure-Zusatz in %	Gewichtsabnahme der Platte in mg
0	0,8
0,22	4,2
0,45	7,8
0,90	9,0
1,80	15,0
5,40	15,2

Anders dagegen wirken sich Zusätze oberflächenaktiver Stoffe bei Dispergierung von Metallen in Wasser aus.

Tabelle 46 bringt hierzu Versuchsergebnisse, die bei der Dispergierung verschiedener Metalle einmal in Wasser und ein weiteres Mal in einer 0,2%igen Lösung von Natriumoleat erzielt wurden. Die infolge Beimischung der oberflächenaktiven Substanz zum Wasser zu beobachtende Minderung der pro Zeiteinheit dispergierten Metallmenge dürfte dadurch bedingt sein, daß sich auf der Oberfläche des Metalls ein „Kissen" aus hydratierten Kolloidmizellen bildet, welches die beim Zusammenfallen der Kavitationshohlräume auftretenden hydraulischen Stöße dämpft. Die gleiche dämpfende Wirkung haben Zusätze von Zucker zum Wasser. Möglicherweise hat man es auch hier wieder mit der Bildung einer stark hydratierten Adsorptionsschicht an der Metalloberfläche

zu tun. Zu erwähnen ist, daß oberflächenaktive Substanzen, in geringer Menge zugesetzt (im betrachteten Fall weniger als 0,2%), die Dispergierung fördern, während sie sich bei größeren Konzentrationen infolge der dann eintretenden „Kissenbildung" hemmend auswirken.

Tabelle 46

Metall	Dispergiert		Metall	Dispergiert	
	in Wasser	in Oleatlösung		in Wasser	in Oleatlösung
Cu	0	—	Cd	1,60	0,90
Ni	0,122	0	Zn	2,30	0,97
Sn	0,322	0	Mg	3,00	0,10
Pt	0,387	0	Pb	23,4	1,33
Au	0,894	0	Al	0,097	0,16

Da Metalle in Stückenform sich nur schwer dispergieren lassen, wurde vorgeschlagen, sie im Augenblick ihrer elektrolytischen Abscheidung an der Kathode oder beim Ausfällen aus einer echten Lösung zu dispergieren [261, 262]. An einer Kathode aus nichtrostendem Stahl haften die abgeschiedenen Metalle nur sehr locker, sie können daher von den Ultraschallwellen leicht abgerissen und bis zu einem solchen Dispersionsgrad zerkleinert werden, wie er bei Dispergierung des ganzen Metallstücks nicht erreicht werden kann.

Durch Einwirkung von Ultraschall lassen sich äußerst feinkörnige photographische Emulsionen herstellen, die sich durch große Homogenität und hohe Lichtempfindlichkeit auszeichnen.

Feste Körper, in denen nur geringe Kohäsionskräfte wirken (wie Gips, Glimmer, Graphit, Schwefel u. dgl.), können mittels Ultraschall besonders leicht dispergiert werden.

W. M. Sesjulinski und S. S. Tumanski haben durch Ultraschalleinwirkung den Indanthrenfarbstoff [263] in Wasser dispergiert. Sie gingen dabei von einer Suspension des Indanthrens in Wasser aus. Die Teilchengröße wurde durch mikroskopische Beobachtung ermittelt. Tabelle 47 gibt das Ergebnis dieser Versuche wieder. Die zu Beginn des Versuchs in der Ausgangssuspension vorhandenen Teilchenaggregate von einer Größe bis zu 25 μ werden in kurzer Zeit bis auf eine Teilchengröße von etwa 6 μ zerkleinert. Im weiteren Verlauf wirkt sich die Beschallung allerdings weniger auf die großen Teilchen aus, als vielmehr die Homogenität der Suspension gesteigert wird. Die beschallte Indanthrensuspension behält längere Zeit ihre Farbeigenschaften bei, woraus zu schließen ist, daß die Teilchen aus der Suspension nicht ausfallen.

Um eine allmähliche Sedimentation zu verhindern, muß der Suspension ein Stabilisator zugesetzt werden, ohne den sich in 4 bis 5 Tagen ein feines Pulver aus der Lösung absetzt. Eine gewisse Menge Indanthren geht allerdings während der Beschallung in echt-kolloidalen Zustand über: nach einer Be-

schallung von 30 min Dauer erreicht der Anteil der Kolloidteilchen in einer 2%igen Indanthrenlösung etwa 11%. Weitere Untersuchungen zeigten schließlich, daß zur Dispergierung von Indanthren auch Hörschall mit gutem Erfolg angewendet werden kann [164]. In Abb. 143 sind hierzu die Kurven der Teilchengrößenverteilung für zwei Lösungen wiedergegeben, und zwar einmal (voll ausgezogene Kurve) für den unbeschallten Zustand und zweitens für

Tabelle 47

Konzentration der Suspension in %	Beschallungsdauer in Minuten	Mittlere Teilchengröße in μ	
		vor Beschallung	nach Beschallung
7	15	24	2,5
4	15	24	2,5
2	15	24	1,4

den Zustand nach 30 min Beschallung mit Hörschall von 9,4 kHz (gestrichelte Kurve). Man erkennt, daß nach der Beschallung das System einen höheren Dispersionsgrad erreicht hat und zudem homogener geworden ist. Die Homogenität des Systems nimmt mit der Beschallungsdauer zu. Bemerkenswert ist, daß man in einigen Fällen bei der Zerkleinerung von Stoffen mittels Ultra- oder Hörschall auch ohne Zusatz von Stabilisatoren ausgekommen ist.

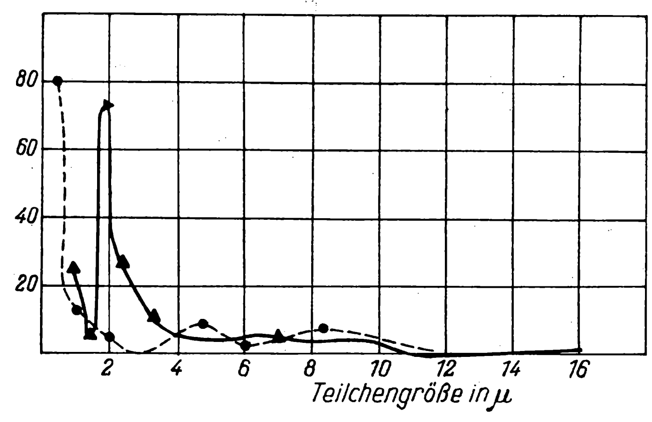


Abb. 143. Teilchengrößenverteilung in einer Indanthrensuspension vor und nach der Beschallung. Als Ordinate ist der Anteil angegeben, der auf die einzelnen Teilchengrößen entfällt

Bei der Dispergierung von Metallen gehen diese ebenfalls zu einem gewissen Teil in echt-kolloidale Lösung über. Die Teilchen eines so gewonnenen Sols besitzen eine Größe von etwa 10^{-6} cm.

Die Dispergierung verschiedener pharmazeutischer Produkte, insbesondere von Kampfer und Sulfonamidpräparaten, hat sich in letzter Zeit zu einem wichtigen Anwendungsgebiet des Ultraschalls entwickelt [265, 266, 295].

Bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen bedient man sich der Ultraschallzerkleinerung, um hochdisperse Präparate herzustellen. Es gelingt z. B., auf diesem Wege Asche in äußerst feine Teilchen zu zerteilen.

Eine ausführliche Übersicht über die auf dem Gebiet der Ultraschallzerkleinerung bis zum Jahre 1940 ausgeführten Arbeiten haben UROSOWSKI und POLOZKI in einem Aufsatz [267] gegeben. Über spätere Arbeiten finden sich einige Angaben in dem schon zitierten Buch [294] von CARLIN.

Beim Durchgang von Ultraschall durch die Trennfläche zwischen einer Flüssigkeit und einer Gasphase ist über der Flüssigkeit eine Nebelbildung zu beobachten, die besonders intensiv ist, wenn der Ultraschall auf dieTrennfläche fokussiert wird. Die Ursache hierfür ist zum Teil in Kavitationserscheinungen an der Trennfläche zu suchen. Stellt die Flüssigkeit die Lösung eines nicht flüchtigen Stoffes dar, so enthält das entstehende Aerosol nicht nur Lösungsmittel, sondern auch gelösten Stoff.

Außer der bisher besprochenen dispergierenden Wirkung von Ultraschallwellen läßt sich mit diesen auch der genau entgegengesetzte Effekt, nämlich die Koagulation disperser Systeme, erreichen.

Um Aerosole zur Koagulation zu bringen, kann man auch gewöhnlichen Hörschall benutzen, wobei man zweckmäßigerweise je nach Größe der niederzuschlagenden Teilchen verschiedene Frequenzen zu verwenden hat. GILLINGS berichtet [268], in Aerosolen eine besonders gute koagulierende Wirkung mit Schallfrequenzen von ca. 10 kHz erzielt zu haben. Ein dichter Rauch von Magnesiumoxyd wurde in diesem Fall augenblicklich niedergeschlagen. Da man mit Ultraschall Staub und hochdisperse Asche, die von gewöhnlichen Filtern nicht zurückgehalten wird, zum Niederschlag bringen kann, ist mit einer Anwendung dieses Koagulationsverfahrens in der Technik zu rechnen.

Der Mechanismus der Koagulation von Aerosolen im Ultraschallfeld ist recht kompliziert, weswegen auch eine vollständige quantitative Theorie dieser Erscheinung noch nicht vorliegt. Die Teilchen eines beschallten Aerosols folgen den Schwingungen des Mediums um so genauer, je niedriger die Frequenz der Schwingungen, je geringer die Masse und Dichte der Teilchen und je größer die innere Reibung der gasförmigen Phase ist. Das als Mitführungskoeffizient bezeichnete Amplitudenverhältnis zwischen den Schwingungen der Aerosolteilchen und der gasförmigen Phase ist als Funktion der Teilchengröße in Abb. 144 wiedergegeben.

Als Hauptursachen der Koagulation sind zwei Faktoren zu betrachten, und zwar erstens die zwischen den schwingenden Teilchen wirkenden Anziehungskräfte hydrodynamischer Natur und zweitens die erhöhte Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen der Teilchen. S. W. GORBATSCHEW und A. B. SEWERNY [269] zeigten, daß in einem beschallten Nebel zwischen den einzelnen Nebeltröpfchen ponderomotorische Kräfte in ähnlicher Weise wie zwischen den Teilchen in einer Strömung wirksam werden. Die Wirkung dieser Kräfte unterstützt die Koagulation des Aerosols. Desgleichen wird die Koagulation gefördert, wenn

sich die Anzahl der Teilchenzusammenstöße erhöht, da derartige Zusammenstöße praktisch stets unelastisch sind und somit zu einer Zusammenballung von Teilchen führen.

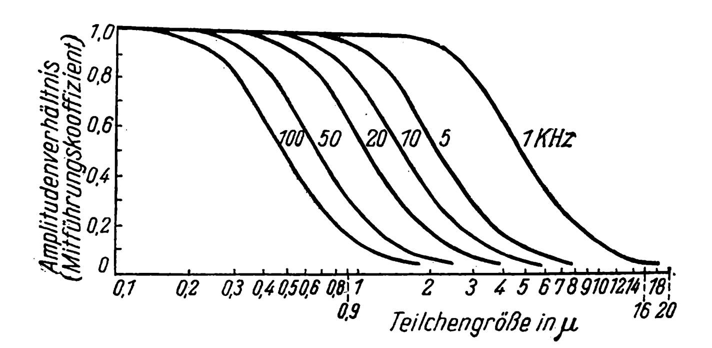


Abb. 144. Amplitudenverhältnis der Schwingungen von gasförmiger Phase und Aerosolteilchen

Wird in einem dispersen System eine stehende Ultraschallwelle erzeugt, so sammeln sich die Teilchen der dispergierten Substanz in den Schwingungsknoten oder -bäuchen je nachdem, ob die dispergierte Substanz größere oder kleinere Dichte aufweist als das Medium, in dem sie dispergiert ist. Besitzen die Teilchen des dispergierten Stoffes teils größere, teils kleinere Dichte als das Medium, so kann man durch Beschallung eine teilweise Trennung der Teilchen verschiedener Dichte erreichen.

Eine Trennung der Komponenten unter der Einwirkung von Ultraschall läßt sich nicht nur in heterogenen, sondern auch in homogenen Systemen herbeiführen [270]. So wird z. B. eine wäßrige Lösung von Glycerin durch stehende Ultraschallwellen von einer Leistung von etwa 2 W und einer Frequenz von 1 MHz teilweise zerlegt. Die Trennung der Komponenten läßt sich durch das Schlierenverfahren sichtbar machen und verschwindet nach Abschalten des Schallgenerators nur sehr langsam infolge Diffusion. Es ist anzunehmen, daß die Aufspaltung von Mischsystemen durch Ultraschall zu einer ähnlichen praktischen Bedeutung wie die Thermodiffusionsmethode gelangen wird.

Durch Einwirkung von Ultraschall können Schwebteilchen in Flüssigkeiten zum Absetzen und echt-kolloidale Lösungen zur Koagulation gebracht werden. GILLINGS [268] schlägt vor, von dieser Eigenschaft des Ultraschalls Gebrauch zu machen, um Wasser von Verunreinigungen zu befreien. Der Mechanismus des Koagulationsvorganges in kolloidalen Lösungen bei der Beschallung ist noch ungeklärt. SOLLNER ist der Ansicht [255], daß der Ultraschall allenfalls eine schon eingeleitete langsame Koagulation beschleunigen, diese jedoch von sich aus nicht auslösen kann. Entscheidend sind in diesem Falle die Dipolwechselwirkungen der oszillierenden Teilchen.

Die dispergierende Wirkung des Ultraschalls tritt in seiner Fähigkeit zutage, tixotrope Gele zu verflüssigen [267]. So beobachtete man bei konzentrierten

Lösungen verschiedener Hochpolymere (z. B. 5—10%ige Lösungen von Gelatine in Wasser), daß bereits kurz nach Beginn der Beschallung die Viskosität der Flüssigkeit abnimmt. Wird die Beschallung abgebrochen, so erreicht die Viskosität nach einer gewissen Zeit wieder ihren ursprünglichen Wert. Für diese Erscheinung besteht folgende Erklärung:

Die bizarr ineinander verschlungenen Fadenmoleküle der gelösten hochpolymeren Substanz bilden gewissermaßen ein bewegliches Gerüst, in dessen Innerem sich, wie in einem Schwamm, das Lösungsmittel befindet. Solange die einwirkenden Kräfte so klein sind, daß sie das Gerüst nicht zu sprengen vermögen, setzt das System den Schubkräften einen beträchtlichen Widerstand entgegen, seine Viskosität ist demzufolge recht groß. Werden die einwirkenden Kräfte nun genügend groß, so platzt das Gerüst, und das System kommt ins Fließen. Die Kavitationsvorgänge in der Ultraschallwelle wirken sich gewissermaßen wie ein mikroskopisches Schütteln aus, durch das die Bindungen zwischen den einzelnen Makromolekülen und damit auch das erwähnte für die große Viskosität des Systems verantwortliche Gerüst zerstört werden. Als Bindungskräfte kommen in diesem Fall die VAN DER WAALSschen Kräfte in Frage, deren Energieäquivalent zwischen 2000 und 8000 cal je Mol der Bindungsgruppen liegt.

Hört die Beschallung auf, so baut sich das Gerüst infolge der BROWNschen Bewegung wieder auf, und das System erreicht seine ursprüngliche Viskosität. Der Einfluß der Kavitationserscheinungen geht daraus hervor, daß unter erhöhtem Druck (10 at), bei dem Kavitation nur in vermindertem Maße auftritt, die Viskosität während der Beschallung fast unverändert bleibt. Somit dürfte anzunehmen sein, daß die vorübergehende Minderung der Zähigkeit kolloidaler Lösungen auf Störungen der zwischen den Makromolekülen der gelösten Substanz wirkenden VAN DER WAALSschen Kräfte zurückzuführen ist.

Unter bestimmten Voraussetzungen tritt jedoch in Lösungen von Hochpolymeren auch eine irreversible Viskositätsabnahme auf [271, 272]. Da die Viskosität von Lösungen hochpolymerer Stoffe in eindeutigem Zusammenhang mit dem Molekulargewicht der gelösten Substanz steht, muß hier angenommen werden, daß unter der Einwirkung der Ultraschallschwingungen die Substanz depolymerisiert wird. Abb. 145 zeigt hierzu die Molekulargewichtsänderung dreier verschiedener Lösungen von Polystyrol in Toluol bei 70° C. Im Ausgangszustand betrugen die Molekulargewichte der Lösungen 100000, 150000 und 300000, nach zweistündiger Beschallung waren sie bis auf 40000, 70000 und 30000 abgesun-

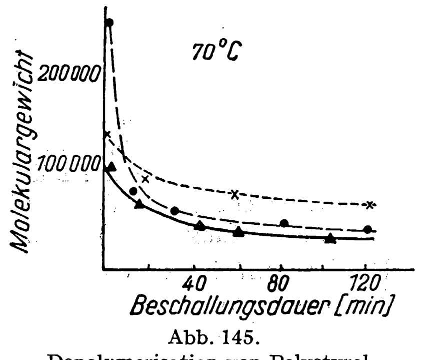


Abb. 145.
Depolymerisation von Polystyrol (in Toluol gelöst)

ken. Es erwies sich, daß das Depolymerisationsprodukt der Monodispersität näher kam als das jeweilige Ausgangsprodukt.

Inwieweit die aufgewandte Schalleistung den Depolymerisationsprozeß des Polystyrols beeinflußt, ist aus Abb. 146 zu erkennen. Die Viskosität nimmt zunächst mit wachsender Leistung rasch ab, erreicht jedoch bei einer Schallstärke von 10 W/cm² einen unteren Grenzwert, wonach weitere Erhöhung der Schallstärke kaum noch den Verlauf der Depolymerisation beeinflußt.

Um den Einfluß von Kavitationserscheinungen auf die Depolymerisation zu erkennen, wurde die Abnahme des Molekulargewichts bei Beschallung unter verschiedenen Außendrücken verfolgt. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind in Abb. 147 wiedergegeben. Allgemein wirkt sich Druckerhöhung hemmend auf etwaige Kavitationsvorgänge aus. Wäre die Depolymerisation mit derartigen

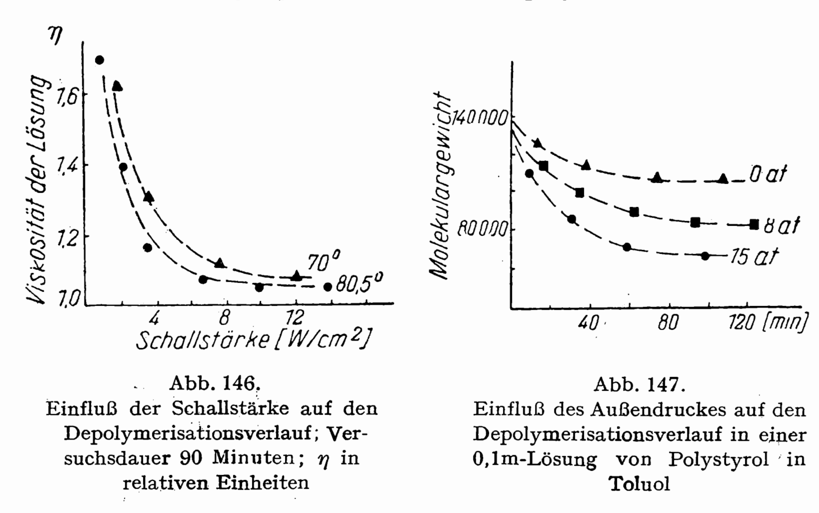


Abb. 146. Einfluß der Schallstärke auf den Depolymerisationsverlauf; Versuchsdauer 90 Minuten; η in relativen Einheiten

Abb. 147. Einfluß des Außendruckes auf den Depolymerisationsverlauf in einer 0,1m-Lösung von Polystyrol in Toluol

Vorgängen verbunden, so müßte folglich mit steigendem Außendruck die Geschwindigkeit des Depolymerisationsprozesses abnehmen. Wie jedoch aus Abb. 147 hervorgeht, besteht in Wirklichkeit eine umgekehrte Abhängigkeit. Die Aufspaltung der Makromoleküle ist somit nicht durch Kavitation bedingt*). Um zu einer Vorstellung vom Mechanismus der depolymerisierenden Wirkung des Ultraschalls zu kommen, empfiehlt es sich, zunächst die Festigkeit der Bindungen abzuschätzen, deren Zerstörung maßgeblich ist für das Auseinanderbrechen der Makromoleküle. Hierzu sind in Tabelle 48 die verschiedenen Kräfte angegeben, die überwunden werden müssen, um die entsprechende chemische Bindung zu zerreißen.

H. Mark [273] hat die depolymerisierende Wirkung des Ultraschalls durch das Auftreten von Reibungskräften zwischen Makromolekülen und Lösungsmittel zu erklären versucht. Er ging dabei von der Annahme aus, daß die

*) In neuesten Arbeiten von Weissler wird dieser Standpunkt allerdings angezweifelt [374].

großen Moleküle des hochpolymeren Stoffes infolge ihrer größeren Massenträgheit nicht den durch die Beschallung verursachten Bewegungen des Lösungsmittels folgen können. Weitere Annahmen über Form und Größe der Makromoleküle gestatten dann, ungefähr die unter der Einwirkung des Ultraschalls auftretenden Kräfte zu schätzen. Letztere erweisen sich tatsächlich als stark genug zum Zerreißen der C—C- und C—O-Bindungen, d. h. zur Depolymerisation in den erwähnten Versuchen.

Tabelle 48

Chemische Bindung	Kraft in dyn $\cdot 10^{-5}$ je Bindung
C—C	4,5
C—O	5,77
C=C	9,77
C=N	12,06
C≡N	16,6
C≡C	17,2

J. I. FRENKEL [254] deutet die depolymerisierende Wirkung des Ultraschalls in ähnlicher Weise, wie dies von S. N. RSHEWKIN im Fall der Dispergierung durch Ultraschall getan wurde.

Bei der Ausbreitung von Ultraschallwellen in einer Flüssigkeit tritt in dieser ein Geschwindigkeitsgradient auf, dessen Maximalwert

$$\alpha_{\max} = \frac{8\pi^2}{3} \frac{A \cdot a}{\lambda^2}$$

ist. Dabei bedeuten A Schallschnellenamplitude, a Schallgeschwindigkeit und λ dessen Wellenlänge. Für $A = 10^{-2}$ cm, $a = 2 \cdot 10^5$ cm s^{-1} und $\nu = 10^6$ s^{-1} (was einem $\lambda = 0{,}2$ cm entspricht), ergibt sich

$$\alpha \approx 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

Ein derartiger Geschwindigkeitsgradient ist vollauf ausreichend, um Makromoleküle, die aus Tausenden oder auch nur Hunderten von einzelnen Gliedern bestehen, auszurichten und zu zerbrechen.

Interessant ist ferner, daß Ultraschall nicht nur depolymerisierend, sondern auch in umgekehrtem Sinne, nämlich polymerisationsbeschleunigend wirken kann [274]. Hierzu bringt Abb. 148 Ergebnisse einer Untersuchung, die zur Klärung des Einflusses von Ultraschall auf die Polymerisationskinetik von Styrol durchgeführt wurde (verwendete Ultraschallfrequenz 500 kHz, Temperatur 50° C, Außendruck $\approx$ 4 at). Man erkennt, daß der Polymerisationsprozeß bei Beschallung wesentlich schneller verläuft und die Ausbeute an polymerer Substanz steigt. Bei einem Leistungsaufwand von etwa 0,3 W je cm^3 beschallten Stoffes erhöht sich die Ausbeute ungefähr auf den doppelten Wert. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei der Beschallung einer Butadien-Emulsion.

Zur Verdopplung der Ausbeute ist hier ein Leistungsaufwand von etwa 0,5 W/cm³ erforderlich. Voraussetzung für eine derartige polymerisierende Wirkung des Ultraschalls ist, daß seine Leistung über einem bestimmten kritischen Wert liegt.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß nicht nur ultraschallfrequente Schwingungen, sondern auch Hörschall reaktionsbeschleunigend wirken kann. So beobachtete man bei Styrol unter der Einwirkung von Hörschall (15 kHz) bei 40° C einen Polymerisationsverlauf, wie ihn die Kurven *1* der Abb. 149 wiedergeben. Sie zeigen deutlich, daß auch in diesem Falle Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute infolge der Beschallung zunehmen.

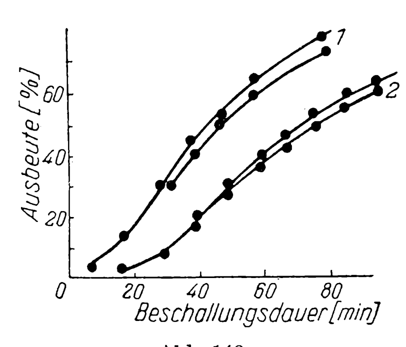


Abb. 148.
Polymerisation von Styrol. *1* unter Einwirkung von Ultraschall; *2* ohne Beschallung

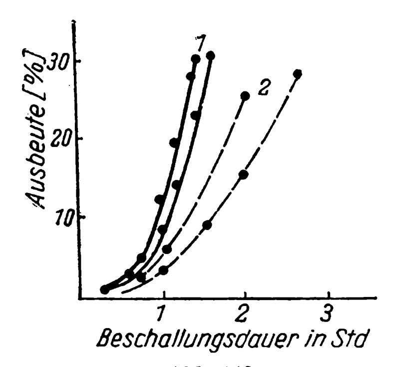


Abb. 149.
Polymerisationsverlauf unter Einwirkung von Hörschall. *1* beschallt; *2* unbeschallt

Über den Mechanismus der polymerisationsbeschleunigenden Wirkung der Beschallung besteht noch Unklarheit. Wahrscheinlich spielen lokale Temperatur- und Druckerhöhungen, wie sie bei der Kavitation auftreten, hierbei eine maßgebliche Rolle. Die Verkürzung der Induktionsperiode bei Polymerisationsreaktionen kann mit der emulgierenden Wirkung des Ultraschalls in Zusammenhang stehen. Möglicherweise wird durch die Beschallung auch eine Oxydation reaktionshemmender Beimischungen ausgelöst. Wird die Beschallung abgebrochen, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder auf ihren ursprünglichen Wert.

Die reaktionsbeschleunigende Wirkung des Ultraschalls ist von großem theoretischem und praktischem Interesse und wird daher zweifellos in der nächsten Zeit eingehend erforscht werden.

Recht beachtenswert ist weiterhin eine von K. W. TSCHMUTOW und N. G. ALEXEJEW [275] angegebene Anwendung des Ultraschalls auf chemisch-physikalischem Gebiet.

Bei der Adsorption von Fettsäuren an feinporiger Aktivkohle beobachtet man bekanntlich eine Umkehrung der Adsorptionsreihe [276]. Dies ist dadurch

zu erklären, daß die Innenflächen der feinen Poren für die höheren Glieder der homologen Reihe unzugänglich werden. Der sterische Faktor spielt hierbei zweifellos eine große Rolle, und ein Eindringen von Kettenmolekülen in die Poren ist mitunter auch dann noch möglich, wenn die Kettenlänge größer als der wirksame Porendurchmesser ist. Andererseits kann aber auch angenommen werden, daß sich unter Umständen große Moleküle in den Spalten „festklemmen" und hierdurch ganze Gebiete der aktiven Oberfläche der Kohle vom Adsorptionsprozeß ausschließen. Die Richtigkeit dieser Annahme läßt sich überprüfen, indem man z. B. beobachtet, welchen Einfluß kräftige Erschütterungen auf die Adsorption haben. Es ist dabei zu erwarten, daß bei energischem „Einrütteln" die Adsorption zunimmt. Der sich hierbei abspielende Vorgang ist ungefähr vergleichbar mit der Beobachtung, daß sich beim Schütteln eines mit großen und kleinen Kugeln gefüllten Kastens die kleineren Kugeln in den Lücken zwischen den großen einlagern.

Bei Adsorption an großporiger Aktivkohle mit Poren vom offenen Typus darf ein derartiger Einfluß nicht zu beobachten sein, da hier der sterische Faktor bedeutungslos ist.

Tschmutow und Alexejew haben nun bei ihren diesbezüglichen Arbeiten die erforderliche mechanische Beeinflussung des Adsorbens mittels intensiver Ultraschallstrahlen vorgenommen und dabei — sowie zum Vergleich auch unter normalen Bedingungen — die Adsorption von Propionsäure-, Valeriansäure- und Heptylsäurelösungen untersucht.

Um sich zu vergewissern, daß bei der Beschallung keine Zerstörung der Kohle eintritt, wurde zunächst die Adsorption der Säuren an grobporiger Kohle untersucht, die keine Umkehrung der Adsorptionsreihe zeigt. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 49 zusammengestellt, wobei in der letzten Spalte Werte angeführt sind, die unter Verwendung vorbeschallter Kohle erreicht wurden. Wie man sieht, ändert sich die Adsorption infolge der vorhergehenden Beschallung der Kohle so gut wie gar nicht.

Tabelle 49

Säure	Adsorption (mMol je Gramm)		
	vor der Beschallung	nach der Beschallung	mit vorbeschallter Kohle
Propionsäure	1,190	1,238	1,190
Valeriansäure	2,210	2,224	2,210
Heptylsäure	2,720	2,816	2,770

Die Versuchsergebnisse für feinporige Kohle sind in Tabelle 50 zusammengestellt. Sie zeigen eine starke Zunahme der Adsorption nach der Beschallung, und zwar ist der Unterschied bei der Heptylsäure besonders groß. Als offenporiges Adsorbens wurde „Sphäron 6"-Ruß benutzt.

Nach Meinung der genannten Autoren kann die Beschallung wertvolle Dienste bei der Analyse von gestörten Gleichgewichten bei Adsorptionsvorgängen leisten. Insbesondere beabsichtigen die Autoren, auf diesem Wege die Hysteresiserscheinungen bei der Sorption von Dämpfen durch poröse Sorbentien zu erforschen.

Tabelle 50

Säure	Adsorption (mMol je Gramm)		
	vor der Beschallung	nach der Beschallung	mit vorbeschallter Kohle
Propionsäure	0,749	0,895	0,475
Valeriansäure	0,210	0,247	0,093
Heptylsäure	0,119	0,275	0,197

R. Urick [277] hat auf der Grundlage von Ultraschallmessungen die Kompressibilitätswerte dispergierter Stoffe bestimmt. Da die Suspensionsteilchen klein gegen die Schallwellenlänge sind, kann hier wie im Fall idealer Lösungen gerechnet werden.

Sind β_1 und β_2 die Einzelkompressibilitäten der flüssigen Phase und der in ihr dispergierten festen Substanz, so gilt für die resultierende Kompressibilität der Suspension β folgender Ausdruck:

$$\beta = \beta_2 n + \beta_1 (1 - n),$$

worin n den in Volumprozent ausgedrückten Anteil der festen Phase bedeutet.

Man kann somit die Kompressibilität des dispergierten Stoffes aus Messungen der Schallgeschwindigkeit und Dichte der Suspension berechnen, wenn Schallgeschwindigkeit und Dichte der reinen Flüssigkeit bekannt sind. Allerdings ist das Ergebnis der Rechnung nicht sehr genau, insbesondere dann nicht, wenn der dispergierte Stoff nur wenig kompressibel ist. So ergaben z. B. Messungen an einer Kaolin-Wasser-Suspension, daß die Kompressibilität des Kaolins, bezogen auf die des reinen Wassers, zwischen 0,016 und 0,028 schwankt. Allerdings gibt es auch Fälle, in denen dieses Verfahren fast unersetzbar ist; so gelang es mit seiner Hilfe, die Kompressibilität der roten Blutkörperchen zu bestimmen. Man fand einen Kompressibilitätswert der Erythrozyten von $34{,}1 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{cm}^2\,\mathrm{dyn}^{-1}$. Zu beachten ist, daß Messungen der Ultraschallgeschwindigkeit in Suspensionen größte Genauigkeit erfordern, da man hierbei Werte erhält, die sich nur sehr wenig von der Geschwindigkeit des Ultraschalls in der betreffenden reinen Flüssigkeit unterscheiden.

Für die Absorption des Schalles in einem dispersen System ist das Verhältnis von Schwingungsdauer und Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung im betreffenden System von maßgeblicher Bedeutung [347]. Die Einstelldauer oder Relaxationszeit wird von der Reibung und Trägheit der Teilchen be-

stimmt. Ist die Schwingungsdauer der Schallwellen wesentlich größer als die Relaxationszeit, so folgen die dispergierten Teilchen den Bewegungen des Mediums, die Schallabsorption ist somit nur gering. Bei kleinerer Schwingungsdauer (im Vergleich zur Relaxationszeit) können die Teilchen dem Medium nicht mehr folgen, die Verluste an Schallenergie nehmen zu. Es kommt somit in letzterem Fall zu einer relaxationsbedingten Dispersion und Schallabsorption in ähnlicher Weise, wie wir dies bereits bei der Schallausbreitung in mehratomigen Gasen festgestellt hatten. Mit der Annahme, daß das System monodispers ist, die Teilchen Kugelform besitzen, klein gegen die Schallwellenlänge und außerdem absolut starr sind, kann man entsprechende Gleichungen aufstellen, die die Schallausbreitung in einem derartigen dispersen System beschreiben.

Eine Nachprüfung der ermittelten Gesetzmäßigkeiten wurde an wäßrigen Quecksilberemulsionen vorgenommen [348], indem man die Lichtbeugung an einem Ultraschallgitter beobachtete. Die hierbei gewonnenen Meßergebnisse zeigten gute Übereinstimmung mit der Theorie.

Nach M. A. Issakowitsch [350] ist in Emulsionen mit einer „thermischen" Dispersion der Schallgeschwindigkeit zu rechnen, da dort die Schallausbreitung isothermischen Charakter annimmt. Diese Dispersion zeichnet sich durch einen charakteristischen Verlauf der Frequenzabhängigkeit aus und bringt eine zusätzliche Schallabsorption mit sich. Tatsächlich wurde auch in einer 10%igen Emulsion von Benzol in Wasser (Teilchengröße um 5 μ, Ultraschallfrequenz 150 kHz) eine annähernd hundertmal größere Dämpfung als im reinen Benzol gemessen. Allerdings dürfte es noch verfrüht sein, diesen Effekt voll und ganz dem Vorhandensein einer thermischen Dispersion zuzuschreiben.

Von großem theoretischem Interesse sind ferner Ultraschallmessungen zur Erforschung der mechanischen Eigenschaften von Gelen [375]. In letzteren können — wie in festen Körpern — bei der Beschallung longitudinale und transversale Wellen auftreten. Indem man daher den Durchgang von Ultraschallimpulsen durch ein Gel bei verschiedenen Einfallswinkeln verfolgt, lassen sich die Grenzwinkel der Totalreflexion für beide Wellenarten bestimmen. Wie sich dabei erwies [333], zeigen die Ausbreitungsgeschwindigkeiten sowohl der longitudinalen als auch der transversalen Wellen eine erhebliche Dispersion. Hieraus lassen sich wertvolle Erkenntnisse über die Eigenschaften des für die mechanische Festigkeit der Gele maßgeblichen Molekülgerüstes gewinnen. Abb. 150 zeigt die zeitliche Änderung der Schubwellengeschwindigkeit in einem Eisensilikat-Gel bei verschiedenen Frequenzen. Man erkennt, daß mit zunehmender Alterung des Gels die Geschwindigkeit der Schubwellen in demselben einem gewissen Grenzwert zustrebt.

Die früher bereits erwähnte Erscheinung, daß in einer beschallten Flüssigkeit unter der Einwirkung der Ultraschallschwingungen eine teilweise Trennung der Ionen erfolgt und sich somit ein Wechselpotential in der Ultraschallwelle ausbildet, muß nach Rutgers [278] in kolloidalen Lösungen besonders deutlich zu beobachten sein.

So stellt eine stark dyalisierte kolloidale Lösung von Silberjodid eine Mischphase dar, deren Ionen stark voneinander abweichende Massen besitzen. Die Masse eines negativen Ions (Kolloidteilchen) übertrifft um ein Vielfaches die Masse des entsprechenden positiven Ions (H-Ion). Dies läßt erwarten, daß hier der Potentialunterschied etwa das 10000fache des Wertes beträgt, der gewöhnlich in Lösungen von Elektrolyten beobachtet wird.

Stäbchenförmige Kolloidteilchen werden unter der Einwirkung des Ultraschalls so ausgerichtet, daß die Lösung im Ganzen den Charakter eines kristallinen Körpers annimmt. Die Lichtstreuung in einer derartigen Lösung ändert sich merklich bei der Beschallung [279]; möglicherweise läßt sich, von diesem Umstand ausgehend, eine Methode zur Untersuchung von Kolloidsystemen entwickeln.

Passynski [280] hat die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in verschiedenen kolloidalen Lösungen gemessen und daraus die Kompressibilitätswerte letzterer berechnet. Zweck dieser Messungen war, nach dem von uns bereits besprochenen Verfahren der Solvatationsbestimmung [214, 216] Aufschluß über die Solvatation einer Reihe hochpolymerer Stoffe zu erlangen. Aus Abb. 151 geht hervor, wie die Reaktion des Mediums die Solvatation der Makromoleküle in einer 1%igen Gelatinelösung beeinflußt. Man sieht, daß mit zunehmender Entfernung vom isoelektrischen Punkt die Hydratation der Gelatine ebenfalls zunimmt. In der gleichen Weise wurden Lösungen von

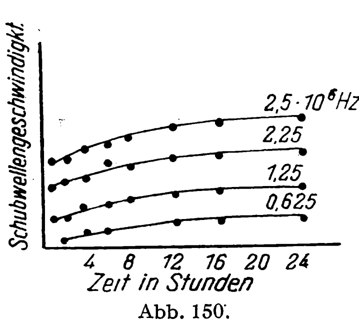


Abb. 150.
Einfluß der Alterung auf die Geschwindigkeit der Schubwellen in einem Eisensilikat-Gel bei verschiedenen Frequenzen

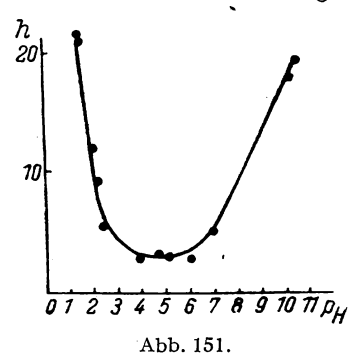


Abb. 151.
Beeinflussung der Solvatation h von Gelatine durch die Reaktion des Lösungsmittels

Nitrozellulose in Aceton, von Natur- und synthetischem Kautschuk in Benzol, Acetylzellulose in Aceton u. a. m. untersucht. Dabei erwies sich, daß die Solvatation des Moleküls eines hochpolymeren Stoffes, bezogen auf eine einzelne, in dem Molekül enthaltene polare Gruppe, sich nicht von der Solvatation der Moleküle gewöhnlicher Nichtelektrolyten unterscheidet. Obwohl eine derartige Folgerung auch an sich nicht überrascht, hat doch ihre experimentelle Bestätigung große Bedeutung für die Solvatationstheorie der Hochpolymeren.

Als Vorzüge der Ultraschallmethode zur Solvatationsbestimmung sind zu nennen:

1. Die Möglichkeit, Messungen an Lösungen vorzunehmen, die nur aus Lösungsmitteln und gelöster Substanz bestehen;
2. die Möglichkeit, nach ein und derselben Methode die Solvatation sowohl hochpolymerer Stoffe als auch solcher mit niedrigem Molekulargewicht bestimmen zu können;
3. Genauigkeit und geringer Zeitaufwand.

Abschließend sei noch einiges über Erscheinungen gesagt, die an Grenzflächen zwischen einem festen Körper und einer Flüssigkeit beobachtet wurden, sowie noch kurz der Einfluß des Ultraschalls auf die Kristallisation von Flüssigkeiten behandelt.

Nach Beobachtungen von SCHMID und EHRET üben Ultraschallwellen eine depolarisierende Wirkung auf die kathodische und anodische Abscheidung von Wasserstoff bzw. Chlor und Sauerstoff aus [281]. Es ist anzunehmen, daß Untersuchungen der Vorgänge an den Elektroden bei Einwirkung von Ultraschall zu wertvollen Erkenntnissen über die Natur solcher wichtigen Erscheinungen, wie etwa der Überspannung bei der elektrolytischen Gasabscheidung führen werden. Man hat daher, um den Mechanismus der depolarisierenden Wirkung des Ultraschalls kennenzulernen, die Abscheidung von Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff an Platinelektroden bei Temperaturen von 20° C und 50° C unter Ultraschalleinwirkung untersucht [282] und ist dabei zu den in Tabelle 51 wiedergegebenen Ergebnissen gekommen.

Tabelle 51

Temperatur [° C]	Elektrolyt	Stromdichte [mA/cm²]	Normales Potential [mV]	Potential bei Beschallung [mV]	Potentialsprung [mV]
	Chlorabscheidung				
20	1,25*n*-HCl	2,5	1350	500	850
50	1,25*n*-HCl	2,5	1220	640	580
20	1,0 *n*-NaCl	2,5	1220	480	740
50	1,0 *n*-NaCl	2,5	1080	600	480
	Sauerstoffabscheidung				
20	0,4*n*-Na_2SO_4	2,5	1840	1760	80
50	0,4*n*-Na_2SO_4	2,5	1790	1730	60
20	0,4*n*-Na_2SO_4	1,25	1750	1660	90
50	0,4*n*-Na_2SO_4	1,25	1670	1610	60
	Wasserstoffabscheidung				
20	1,0*n*-H_2SO_4	1,25	1400	980	420
50	1,0*n*-H_2SO_4	1,25	1280	1020	260
20	1,0*n*-H_2SO_4	2,5	1480	1100	380
50	1,0*n*-H_2SO_4	2,5	1370	1110	260

Wir erkennen daraus, daß in allen Fällen das Elektrodenpotential infolge der Beschallung absinkt, und zwar bei Wasserstoffabscheidung um 380 mV bei 20° C und um 260 mV bei 50° C; im Fall der Cl_2-Abscheidung aus HCl sinkt das Potential um 850 mV bei 20° C bzw. 480 mV bei 50° C. Wesentlich geringer ist die Potentialänderung bei der Abscheidung von Sauerstoff — sie beträgt dort lediglich 80 bzw. 60 mV.

Die Energieabsorption wurde kalorimetrisch zu 36,3 W bestimmt.

Zur Klärung der Frage, inwieweit bei diesen Vorgängen Kavitationserscheinungen eine Rolle spielen, wurden Versuche angestellt, bei denen die Kavitation durch Einleiten von überhitztem Dampf in den Elektrolyt herbeigeführt wurde. An den gleichen Elektrolyten vorgenommen, zeigten sie ebenfalls ein — wenn auch geringeres — Absinken des Elektrodenpotentials, und zwar betrug die Potentialänderung für die Chlorabscheidung 530 mV, für Wasserstoff 310 mV und für Sauerstoff lediglich 20 mV (alle Potentialsprünge bei 20° C).

Nach Meinung der Beobachter ist das Absinken des Abscheidepotentials durch eine mit der Kavitation verbundene „Saugwirkung" bedingt — das an der Grenzfläche Elektrode—Flüssigkeit sich abscheidende Gas wird dadurch gewissermaßen von der Elektrode abgerissen. Von diesem Standpunkt betrachtet, wäre es interessant, den Einfluß einer Beschallung unter Verhältnissen zu untersuchen, bei denen Kavitationserscheinungen ausgeschlossen sind.

Nach Angaben von Young und Kerston wird die elektrolytische Abscheidung von Metallen durch Ultraschallwellen beeinflußt [283].

Weiterhin üben Ultraschallschwingungen einen starken Einfluß auf die Kristallisation von unterkühlten Flüssigkeiten aus [284]. In geschmolzenem und unterkühltem Piperin wurde durch Beschallung mit 1,8 MHz sowohl die Bildung der Kristallisationszentren als auch das Wachstum der Kristalle beschleunigt. Eine Zunahme der linearen Kristallisationsgeschwindigkeit wurde unter der Einwirkung von Ultraschall auch an geschmolzenem Salol festgestellt [285]. In einer unterkühlten Hyposulfitschmelze trat Kristallisation bei Beschallung ein [286]. Desgleichen kristallisiert Wasser unter der Einwirkung von Ultraschallwellen [291], wobei die Kristallisationsgeschwindigkeit von der zugeführten Schalleistung abhängig ist. Zu erwähnen ist allerdings auch in diesem Zusammenhang, daß nach Beobachtungen von Sokolow [260] in gesättigten Lösungen von Rohrzucker wie auch Natriumsulfat bei Beschallung keine Kristallisation eintritt, solange in der Lösung keine Kristallisationskeime enthalten sind; beim Einbringen eines kleinen Kristalls kristallisiert sofort die ganze Lösung. Unter dem Einfluß niederfrequenter elastischer Schwingungen wird die Bildung von Kristallisationszentren verlangsamt [288], was auf eine Desorientierung der Moleküle in der Schmelze zurückzuführen sein dürfte.

Eine befriedigende Erklärung für den Mechanismus der kristallisationsbeeinflussenden Wirkung des Ultraschalls konnte noch nicht gegeben werden. Nähere Untersuchungen der Natur dieses Einflusses werden unzweifelhaft dazu beitragen, unsere Vorstellungen vom Kristallisationsprozeß zu vervollkommnen.

Schließlich ist noch der Einfluß zu erwähnen, den eine Beschallung im Augenblick der Erstarrung auf die Struktur des sich bildenden Festkörpers ausübt.

Bei der Kristallisation von Schwefel im Ultraschallfeld stellte Schablykin [289] eine Form- und Größenänderung der Kristalle fest. Dem Einfluß des Ultraschalls auf den Erstarrungsprozeß von Metallschmelzen ist eine Arbeit [290] von S. J. Sokolow gewidmet, der Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit sowie den Bau von Zink-, Zinn- und Aluminiumkristallen untersucht hat. Beschallte Metallschmelzen erstarrten demnach in einer um 10 bis 35% kürzeren Zeit als unbeschallte. Strukturmäßig zeichneten sich die unter Einwirkung von Ultraschall erstarrten Metallproben durch wesentlich größere Homogenität aus, was auf eine beschleunigte Keimbildung bei der Beschallung hindeutet.

Wie die vorhergehenden Kapitel, so umfaßt auch dieses nicht alle hierher gehörenden Anwendungsmöglichkeiten des Ultraschalles.

So blieb z. B. der beschleunigende Einfluß von Ultraschallschwingungen auf die Verteilung einer Substanz zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten unerwähnt [334]. Möglicherweise gestattet die praktische Anwendung dieser Eigenschaft des Ultraschalls, Extraktionsvorgänge zu intensivieren und dadurch mit kleineren Extraktionsgeräten auszukommen.

Ferner blieb unerwähnt, daß durch Ultraschall auch lichtempfindliche photographische Schichten beeinflußt werden [224, 225, 338], was möglicherweise mit einer Art Leuchteffekt des Wassers bei der Beschallung zusammenhängt. Jedenfalls gelingt es, Ultraschallfelder unmittelbar auf photographischen Platten zu fixieren [335], woraus sich wertvolle Anwendungsmöglichkeiten des Ultraschalls für industrielle wie auch medizinische Zwecke ergeben dürften [376].

Dem Thema dieses Buches entsprechend, hielten wir es für angebracht, uns auf eine Schilderung derjenigen Anwendungen von Ultraschallmethoden zu beschränken, die, vom Gesichtspunkt der physikalischen Chemie betrachtet, am interessantesten und wichtigsten erscheinen.

Anhang

Einige Zahlenangaben zur Ausbreitung des Ultraschalls in Flüssigkeiten und deren Dämpfen

Tabelle 1

Schallgeschwindigkeit und Dichte [159] einiger anorganischer Flüssigkeiten bei 30° C

Stoff	Chemische Formel	Schall-geschwindig-keit [m/s]	Dichte [g/cm³]
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	905,8	1,5746
Siliziumtetrachlorid	$SiCl_4$	766,2	1,4622
Titantetrachlorid	$TiCl_4$	977,5	1,7078
Germaniumtetrachlorid	$GeCl_4$	768,6	1,8533
Zinntetrachlorid	$SnCl_4$	782,3	2,2004
Phosphortrichlorid	PCl_3	944,1	1,5567
Phosphortribromid	PBr_3	916,7	2,8513
Phosphoroxychlorid	$POCl_3$	969,3	1,6564
Arsentrichlorid	$AsCl_3$	1006,7	2,1393
Antimonpentachlorid	$SbCl_5$	912	2,331

Tabelle 2

Schallgeschwindigkeit und -absorption in einigen verflüssigten Gasen [364]

Flüssigkeit	Temperatur [° K]	Schall-geschwindigkeit [m/s]	Absorptionskoeffizient α [cm^{-1}]	
			gemessen	berechnet
Argon	85,2 ± 0,2	853	0,20	0,16
Sauerstoff	87,0 ± 0,2	952	0,17	0,11
Sauerstoff	70 ± 1	1094	0,17	0,11
Sauerstoff	65 ± 5	1119	0,17	0,17 (60° K) 0,12 (65° K)
Stickstoff	73,9 ± 0,2	962	0,21	0,13
Wasserstoff	17 ± 1	1187	0,11	0,01

Tabelle 3

Schallgeschwindigkeit in flüssigem Methan [133]

T [° K]	P [mm Hg]	a [m/s]
111,4	746	1418
108,8	602	1461
102,6	332	1485
94,9	148	1545
111,7	764	1414
105,6	458	1462

Tabelle 4

Schallgeschwindigkeit in flüssigem Argon [133]

T [° K]	P [mm Hg]	a [m/s]
87,35	767	849
85,80	645	857
83,95	525	875
87,15	754	845
85,85	653	860
85,30	610	868
84,00	529	780

Tabelle 5

Schallgeschwindigkeit in flüssigem Sauerstoff [164]

T [° K]	Schall-geschwindig-keit [m/s]	Dichte [g/cm³]
90	908	1,142
85	948	1,167
80	988	1,191
75	1029	1,215
70	1070	1,239
65	1111	1,263
60,5	1148	1,282

Tabelle 6

Schallgeschwindigkeit in flüssigem Stickstoff [164]

T [° K]	Schall-geschwindig-keit [m/s]	Dichte [g/cm³]
77	867	0,811
74	902	0,825
71	937	0,839
68	972	0,854
65	1007	0,868

Tabelle 7

Schallgeschwindigkeit in flüssigem Helium [369]

Stoff	T [° K]	Schall-geschwindigkeit [m/s]	Stoff	T [° K]	Schall-geschwindigkeit [m/s]
He I	4,22	179,8	He II	2,18	221,7
	4,0	189,2		2,0	225,3
	3,6	206		1,76	231,4
	2,5	223,3			
	2,2	212,2			

Tabelle

Gemessene und berechnete Werte der Schallabsorption in Helium [79]

T [° K]	$\gamma - 1 = \frac{c_p}{c_v} - 1$	α_{visk}	α_{therm}	$\alpha_{ges} = \alpha_{visk} + \alpha_{therm}$	α_{ges} gemessen
5,10 ± 0,1	—	—	—	—	(1,78 cm^{-1})
4,47 ± 0,01	—	—	—	—	0,68
4,22 ± 0,01	1,35	0,244	0,382	0,62	0,58
4,00 ± 0,01	1,14	0,200	0,260	0,46	0,52
3,62	0,80	0,131	0,198	0,33	0,39
3,52	0,72	0,122	0,184	0,30	0,37
3,38	0,58	0,114	0,164	0,28	0,30
3,08	0,38	0,103	0,122	0,22	0,25
2,58	0,14	0,087	0,055	0,14	0,27
2,28	0,03	0,079	0,015	0,09	0,33
2,19	0	0,077	0	0,077	∞
2,11	—	0,071	0	0,071	0,11
1,94	—	0,061	0	0,061	0,15
1,76	—	0,050	0	0,050	0,24
1,57	—	0,042	0	0,042	0,30

Tabelle

Dichte ϱ, Schallgeschwindigkeit a und Temperaturkoeffizient der Schallgeschwindigkeit für verschiedene Flüssigkeiten

Flüssigkeit	Chem. Formel	t [° C]	a [m/s]	ϱ [g/cm^3]	$\frac{\Delta a/a}{\Delta t} \cdot 10^3$	Nr. im Lit.-Verz.
Aceton	CH_3COCH_3	20	1190	0,791	3,8	[1]
Acetonnitril . . .	C_2H_3N	25	1290	0,785	4,043	[1]
Acetonylaceton . .	$C_6H_{10}O$	25	1399	0,972		[1]
Acethylendichlorid	$C_2H_2Cl_2$	25	1015	1,26		[1]
Äthanolamid . . .	C_2H_7NO	25	1724	1,018		[1]
Äthylacetat . . .	$C_4H_8O_2$	25	1182	0,90		[1]
Äthyläther	$C_4H_{10}O$	25	985	0,713		[1]
Äthylalkohol . . .	C_2H_5OH	20	1170	0,789		[1]
Äthylanilin . . .	$C_8H_{11}N$	20	1505	0,965		[1]
Äthylbromid . . .	C_2H_5Br	20	900	1,4606	3,410	[163, 167]
Äthylenbromid . .	$C_2H_4Br_2$	20	1009	2,1777	2,580	[163, 167]
Äthylenchlorid . .	$C_2H_4Cl_2$	20	1216	1,2524	3,946	[163, 167]
Äthylenglykol . .	$C_2H_6O_2$	25	1658	1,113		[1]
Äthyljodid	C_2H_5J	20	869	1,934	2,743	[1, 167]
Ameisensäure . . .	CHOOH	20	1299	1,220		[1]
Amylacetat. . . .	$C_7H_{14}O_2$	20	1202			[367]
Amylalkohol . . .	$C_5H_{12}O$	20	1235			[367]
Anilin	$C_6H_5NH_2$	20	1659	1,022		[1]
Benzol	C_6H_6	20	1324	0,879	4,657	[1, 167]
Brombenzol . . .	C_6H_5Br	20	1170	1,495	3,117	[163, 167]
Bromoform . . .	$CHBr_3$	20	928	2,858	2,163—3,4	[1, 167]
Bromtoluol (o) . .	C_7H_7Br	20	1205	1,4237	3,071	[163, 167]
Bromtoluol (p) . .	C_7H_7Br	20	1164	1,3934	3,030	[163, 167]

Fortsetzung Tabelle

Flüssigkeit	Chem. Formel	t [° C]	a [m/s]	ϱ [g/cm³]	$\frac{\Delta a/a}{\Delta t} \cdot 10^3$	Nr. im Lit.-Verz.
Isobutylalkohol . .	C_4H_9OH	20	1206	0,8059	2,65	[1]
n-Butylbromid . .	C_4H_9Br	20	1019	1,2741	3,335	[163, 167]
t-Butylchlorid . .	C_4H_9Cl	25	984	0,84		[1]
n-Butylchlorid . .	C_4H_9Cl	20	1140	0,8851	4,071	[163, 167]
2,3-Butylenglykol .	$C_4H_{10}O_2$	25	1484	1,019		[1]
n-Butyljodid . . .	C_4H_9J	20	971,5	1,6144	2,838	[163, 167]
Chlorbenzol . . .	C_6H_5Cl	20	1289	1,104	3,732	[163, 167]
Chloroform	$CHCl_3$	20	1002	1,488	3,420	[1, 167]
Chlortoluol (o) . .	C_7H_7Cl	20	1319	1,0826	3,639	[163]
Chlortoluol (p) . .	C_7H_7Cl	20	1308	1,0697	3,603	[163]
Cyclohexan . . .	C_6H_{12}	20	1278	0,778		[1]
Cyclohexanol . . .	$C_6H_{12}O$	25	1454	0,962		[1]
Cyclohexanon . .	$C_6H_{10}O$	25	1423	0,948		[1]
Diacetyl	$C_4H_6O_2$	25	1236	0,99		[1]
Diamylamin . . .	$C_{10}H_{23}N$	25	1256			[1]
Diäthylanilin . . .	$C_6H_5N[C_2H_5]_2$	20	1491	0,934		[1]
Diäthylenglykol .	$C_4H_{10}O_3$	25	1586	1,116	1,50	[1]
Dichloracetylen . .	C_2Cl_2	20	1069			[367]
Dichlorbenzol . . .	$C_6H_4Cl_2$	20	1295	1,305		[1]
2,3-Dichlordioxan .	$C_2H_6Cl_2O_2$	25	1391			[1]
Diisobutylen . .	$[C_4H_8]_2$	20	1158	0,7258		[1]
Dimethylisopropyl-karbinol	$C_6H_{13}OH$	20	1251	0,8278		[1]
Dimethylpropyl-karbinol	$C_6H_{13}OH$	20	1218	0,8110		[1]
Dioxan	$C_4H_8O_2$	25	1376	1,034	2,90	[1]
Fluorbenzol . . .	C_6H_5F	20	1189	1,0249	4,174	[163, 167]
Formamid	CH_3NO	25	1622	1,134		[1]
Furfurylalkohol . .	$C_5H_6O_2$	25	1450	1,135		[1]
Glyzerin	$C_3H_8O_3$	20	1923	1,261		[1]
n-Heptan	C_7H_{16}	20	1154	0,684		[1]
n-Hexan	C_6H_{14}	20	1116	0,660		[1]
Hexanol	$C_6H_{14}O$	20	1318	0,822		[1]
Karbitol	$C_6H_{14}O_3$	25	1458	0,988		[1]
Kresol (o)	C_7H_8O	25	1506	1,046		[1]
Methylacetat . . .	CH_3COOCH_3	19,0	1195			[368]
Methyläthylketon .	C_4H_8O				4,289	[167]
Methylalkohol . .	CH_3OH	20	1123	0,7914	2,9	[1]
Methylbromid . .	CH_3Br	2,0	905			[368]
Methyldiäthyl-karbinol	$C_6H_{13}OH$	20	1269	0,8269		[1]
Methylenbromid .	CH_2Br_2	20	963,2	2,484	2,551	[163, 167]
Methylenchlorid . .	CH_2Cl_2	20	1093	1,336	3,900	[163, 167]
Methylenjodid . .	CH_2J_2	20	973,2	3,325	1,845	[163, 167]
Methylisobutyl-karbinol	$C_6H_{13}OH$	20	1231	0,8115		[1]
Methyljodid . . .	CH_3J	2,0	888			[368]
Methylsteril-karbinol	$C_{10}H_{12}O$	20	1487	1,013		[1]
Methylzyklohexyl-bromid (p)	$C_7H_{13}Br$				3,296	[167]
Methylzyklohexyl-bromid (m) . . .	$C_7H_{13}Br$				3,336	[167]

Fortsetzung Tabelle 9

Flüssigkeit	Chem. Formel	t [° C]	a [m/s]	ϱ [g/cm³]	$\frac{\Delta a/a}{\Delta t} \cdot 10^3$	Nr. im Lit.-Verz.
Monobrom-naphthalin . . .	$C_{10}H_7Br$	20	1457			[367]
Monochlorbenzol .	C_6H_5Cl	25	1273	1,107	2,8	[1]
Morpholin	C_4H_9NO	20	1442	1,000		[1]
Nitrobenzol . . .	$C_6H_5NO_2$	20	1477	1,203	2,5	[1]
Nitromethan . . .	CH_3NO_2	25	1330	1,130		
Nitrotoluol (o) . .	$C_7H_7NO_2$				3,646	[167]
Nitrotoluol (m) . .	$C_7H_7NO_2$				3,600	[167]
Oktan	C_8H_{18}	20	1192	0,702		[1]
n-Oktylalkohol . .	$C_8H_{17}OH$	20	1361	0,830		[1]
n-Pentan	C_5H_{12}	20	1020	0,626		[1]
Isopentan	C_5H_{12}	20	992	0,62	4,8	[1]
Pentaisobutylen. .	$(C_4H_8)_5$	20	1434	0,981		[1]
Propylalkohol . .	C_3H_7OH	20	1221	0,806		[1]
Isopropylalkohol .	C_3H_7OH	23,6	1304			[367]
Propylenbromid. .	$C_3H_6Br_2$	20	994,9	1,9405	2,580	[163, 167]
Propylenchlorid .	$C_3H_6Cl_2$	20	1162	1,1554	3,761	[163, 167]
Pyridin	C_6H_5N	20	1415	0,982	4,136—2,9	[1, 167]
Quecksilber . . .	Hg	20	1451	13,595		[1]
Schwefel-kohlenstoff . . .	CS_2	20	1158	1,262		[1]
Schweres Wasser .	D_2O	25	1399	1,104		[1]
Tetraäthylenglykol	$C_8H_{18}O_5$	25	1586	1,123		[1]
Tetrabromäthan .	$C_2H_2Br_4$	20	1041	2,9666	2,160	[163, 167]
Tetrachloräthan. .	$C_2H_2Cl_4$	20	1170	1,5947	3,171	[163, 167]
Tetrachlor-kohlenstoff . . .	CCl_4	20	943	1,594	3,110—2,9	[1, 167]
Tetraisobutylen . .	$(C_4H_8)_4$	20	1281	0,7907		[1]
Toluidin	C_7H_9N	20	1757			[367]
Toluol	C_7H_8	20	1237	0,866	3,2	[1]
Triisobutylen . . .	$(C_4H_8)_3$	20	1206	0,7579		[1]
Xylol (m)	$C_6H_4(CH_3)_2$	20	1357	0,8657	3,2	[1]
Zimtalkohol . . .	$C_9H_{10}O$	20	1620	1,072		[1]

Tabelle 10

Schallgeschwindigkeiten der gesättigten Kohlenwasserstoffe [1,365]

Stoff	Chemische Formel	t [° C]	Schall-geschwindigkeit [m/s]	Dichte [g/cm³]	Nr. im Lit.-Verz.
Pentan . . .	C_5H_{12}	20	1032,3—1020	0,626	[365, 1]
Hexan . . .	C_6H_{14}	20	1116	0,660	[1]
Heptan . . .	C_7H_{16}	20	1154	0,684	[1]
Oktan . . .	C_8H_{18}	20	1192	0,702	[1]
Dekan . . .	$C_{10}H_{22}$	20	1253,4	0,7314	[365]
Dodekan . .	$C_{12}H_{26}$	20	1296,6	0,7497	[365]

Tabelle 11

Schallgeschwindigkeits- und Dichtewerte für die Reihe der 1-Olefine bei drei Temperaturen [154]

Stoff	Chem. Formel	Schallgeschwindigkeit [m/s]			Dichte [g/cm³]		
		10° C	20° C	30° C	10° C	20° C	30° C
1-Hepten . .	C_7H_{14}	1189	1128	1082	0,7069	0,6995	0,6910
1-Octen . . .	C_8H_{16}	1229	1184	1146	0,7238	0,7183	0,7100
1-Nonen . . .	C_9H_{18}	1258	1218	1179	0,7411	0,7330	0,7252
1-Decen . . .	$C_{10}H_{20}$	1290	1250	1214	0,7510	0,7435	0,7359
1-Undecen . .	$C_{11}H_{22}$	1315	1275	1235	0,7594	0,7523	0,7447
1-Tridecen . .	$C_{13}H_{26}$	1353	1313	1276	0,7739	0,7670	0,7596
1-Pentadecen .	$C_{15}H_{30}$	1390	1351	1313	0,7867	0,7800	0,7731

Tabelle 12

Schallgeschwindigkeit und Dichte der Acetylene [365]

Verbindung	Chemische Formel	Schallgeschwindigkeit [m/s]		Dichte [g/cm³]	
		bei 20° C	bei 30° C	bei 20° C	bei 30° C
n-Propylacetylen	C_5H_8	1109,4	1066,2	0,6948	0,6823
n-Butylacetylen	C_6H_{10}	1164,3	1117,0	0,7188	0,7079
n-Amylacetylen	C_7H_{12}	1204,0	1160,0	0,7353	0,7244
n-Hexylacetylen	C_8H_{14}	1233,9	1191,3	0,7473	0,7387
n-Dipropylacetylen	C_8H_{14}	1204,8	1162,8	0,7506	0,7422
n-Octylacetylen	$C_{10}H_{18}$	1285,6	1247,3	0,7681	0,7590
n-Dibutylacetylen	$C_{10}H_{18}$	1300,2	1259,1	0,7700	0,7613
n-Decylacetylen	$C_{12}H_{22}$	1318,8	1280,1	0,7819	0,7747
n-Pentyldiacetylen	C_9H_{16}	1374,9	1330,9	0,8177	0,8082
Phenylacetylen	C_8H_6	1389,3	1344,3	0,9275	0,9183

Tabelle 13

Schallgeschwindigkeiten von Alkoholen bei 30° C [370]

(*a* Schallgeschwindigkeit; *S* molekulare Schallgeschwindigkeit)

Alkohol	Chemische Formel	*a* [m/s]	Dichte [g/cm³]	*S*
Methylalkohol	CH_3OH	1088,9	0,7816	421,7
Äthylalkohol	C_2H_5OH	1127,4	0,7809	614,0
n-Propylalkohol	C_3H_7OH	1193,2	0,7966	800,2
n-Butylalkohol	C_4H_9OH	1225,3	0,8018	989,2
n-Amylalkohol	$C_5H_{11}OH$	1254,8	0,8089	1175,4
n-Hexylalkohol	$C_6H_{13}OH$	1288,6	0,8124	1368,6
n-Oktylalkohol	$C_8H_{17}OH$	1331,9	0,8182	1751,0
n-Decylalkohol	$C_{10}H_{21}OH$	1363,8	0,8233	2131,8
n-Dodecylalkohol	$C_{12}H_{25}OH$	1388,0	0,8269	2513,6
Isopropylalkohol	$CH_3CHOHCH_3$	1125,2	0,7779	803,5
Isobutylalkohol	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	1176,5	0,7950	984,3
s-Butylalkohol	$C_2H_5CHOHCH_3$	1196,8	0,7983	985,8
t-Butylalkohol	$(CH_3)_2C(OH)CH_3$	1101,6	0,7756	987,0
Isoamylalkohol	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	1220,4	0,8028	1173,3
t-Amylalkohol	$(CH_3)CH_2CCH_3OHCH_3$	1180,4	0,8029	1160,2
2-Methylbutylalkohol . .	$CH_3CH_2CHCH_3CH_2OH$	1225,3	0,8061	1170
Pentanol-3	$CH_3CH_2CHOHCH_2CH_3$	1223,7	0,8099	1164
2-Äthylbutylalkohol	$(C_2H_5)_2CHCH_2OH$	1277,0	0,8227	1347,3
4-Methylpentanol-2	$(CH_3)_2CHCH_2CHOHCH_3$	1201,3	0,8003	1357,0
Heptanol-2	$CH_3CHOH(CH_2)_4\,CH_3$	1266,8	0,8098	1552,5
2,4-Dimethylpentanol-3 . .	$(CH_3)_2CHCHOHCH(CH_3)_2$	1241,1	0,8192	1524,5
5-Äthylnonanol-2	$CH_3CHOHCH_2CH_2CH$ $(C_2H_5)\,(CH_2)_3\,CH_3$	1326,5	0,8267	2290,3
Benzylalkohol	$C_6H_5CH_2OH$	1508,2	1,0375	1195,2
β-Phenyläthylalkohol . . .	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	1512,6	1,0122	1385,3
γ-Phenylpropylalkohol . .	$C_6H_5CH_2CH_2CH_2OH$	1523,3	0,9938	1576,7
Cyklohexanol	$C_6H_{11}OH$	1448,3	0,9411	1204,1
Furfurylalkohol	$C_4H_3OCH_2OH$	1433,6	1,1238	984,3
Tetrahydrofurfurylalkohol .	$C_4H_7OCH_2OH$	1467,8	1,0455	1110,2
Allylalkohol	CH_2CHCH_2OH	1215,5	0,8432	735,1
Äthylenglykol	CH_2OHCH_2OH	1643,5	1,1068	661,8

Tabelle 14

Schallgeschwindigkeiten zyklischer organischer Verbindungen bei 30° C [160]

Stoff	Chemische Formel	Schallgeschwindigkeit [m/s]	Dichte [g/cm³]
Benzol	C_6H_6	1276,4	0,8685
Cyclohexen	C_6H_{10}	1254,5	0,8023
Cyclohexan	C_6H_{12}	1229,1	0,7692
Dizyklohexyl	$C_{12}H_{22}$	1422,3	0,8790
Cyclopenten	C_5H_8	1160,3	0,7606
Cyclopentan	C_5H_{10}	1182,3	0,7350
Dizyklopentyl	$C_{10}H_{18}$	1361,4	0,8664
Furan	C_4H_4O	1104,4	0,926
Tetrahydrofuran	C_4H_8O	1255,4	0,8785
Dihydropyran	C_5H_8O	1263,5	0,9168
Tetrahydropyran	$C_5H_{10}O$	1245,5	0,8744
Pyridin	C_5H_5N	1396,3	0,9728
Piperidin	$C_5H_{11}N$	1338,8	0,8524
Pyrrol	C_4H_5N	1438,3	0,9578
Pyrrolidin	C_4H_8NH	1346,6	0,8573
Thiophen	C_4H_4S	1258,2	1,0523
Thiazol	C_3H_3NS	1372,3	1,1874
1,4-Dioxan	$C_4H_8O_2$	1322,4	1,0215
Morpholin	C_4H_9NO	1423,4	0,9908
1,4-Thioxan	C_4H_8OS	1419,8	1,1070
Tetralin	$C_{10}H_{12}$	1447,8	0,9617
Chinolin	C_9H_7N	1547,7	1,0851

Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit Tabelle 15

Für die meisten Flüssigkeiten läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit urch die Gleichung

$$a = a_0 \, (1 - \alpha \, \Delta \, t) \tag{1}$$

eschreiben, worin a_0 die Schallgeschwindigkeit in m/s bei einer bestimmten Bezugstemperatur, eine Konstante und Δt die Temperaturdifferenz bedeuten.

Flüssigkeit	a_0	α	Temperaturbereich [° C], in dem eine Nachprüfung der Gl. (1) erfolgte	Nr. im Lit.-Verz.
n-Hexan	1164 (40° C)	0,00380	20—250	[4]
n-Heptan	1091 (40° C)	0,00373	20—250	[4]
n-Octan	1160 (40° C)	0,00336	10—240	[4]
Toluol	1420 (40° C)	0,00286	20—240	[4]
Tetrachlorkohlenstoff	926 (40° C)	0,00316	50—240	[4]
Methylacetat	928 (40° C)	0,00496	90—185	[4]
Äthylacetat	946 (40° C)	0,00466	90—200	[4]
Butylacetat	1254 (40° C)	0,00294	20—250	[4]
Methylalkohol	1096 (40° C)	0,00331	0—180	[137]
Äthylalkohol	1110 (50° C)	0,00346	20—160	[137]
Propylacetat	1160 (40° C)	0,00362	40—240	[4]
Benzol	1228 (40° C)	0,00342	40—230	[4]
Propylalkohol	1234 (20° C)	0,00279	0—100	[142]

Tabelle 16

Schallgeschwindigkeit in organischen Flüssigkeiten (in m/s) bei niedrigen Temperaturen [141]; Frequenz 3 MHz

t [° C]	Heptan	Nitrobenzol	Brombenzol	Chlorbenzol	Propylacetat	Octan
—60	1553	—	—	—	—	—
—50	1507	—	—	—	1545	1537
—40	1461	—	—	1574	1499	1494
—30	1415	—	1373	1527	1453	1449
—20	1369	—	1339	1481	1407	1404
—10	1323	—	1304	1437	1361	1359
0	1277	—	1270	1397	1315	1313
10	1231	1555	1236	1357	1269	1270
20	—	1508	1203	1321	1223	1225
30	—	1471	1170	1286	—	—
40	—	1441	1137	1254	—	—
50	—	1416	—	—	—	—
60	—	1397	—	—	—	—

Tabelle 17

Schallgeschwindigkeit in organischen Flüssigkeiten bei niedrigen Temperaturen [140]

t [° C]	Schallgeschwindigkeit [m/s]		
	Toluol	CS_2	Äthyläther
—100	1687	1428	1538
—90	1669	1414	1482
—80	1650	1402	1428
—70	1630	1388	1388
—60	1607	1373	1330
—50	1581	1356	1284
—40	1553	1336	1240
—30	1522	1314	1197
—20	1488	1289	1158
—10	1456	1263	1122
0	1424	1233	1088

Tabelle 18

Schallgeschwindigkeit in n-Hexan bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Dichte [4]

ϱ = 0,0138 g/cm³			ϱ = 0,0231 g/cm³			ϱ = 0,1040 g/cm³		
P[at]	t [° C]	a [m/s]	P [at]	t [° C]	a [m/s]	P [at]	t [° C]	a [m/s]
4	134	203	4	133	188	19	222,2	148,6
4	138,4	201	4,3	137,5	194,6	20	224,2	149
4,1	156,3	211	6	154,7	190	21,8	238	152,8
4,2	181,6	220	6,5	189,5	201	22	244,2	163,4
4,5	211,6	228	6,8	205,8	209	24	253	168,7
4,6	218,5	231	7,0	230,9	219	24,6	260	169,9
4,7	234,8	237	7,4	263,5	231	25	275	180,6
4,8	248,8	241,5	7,7	280	236	25,2	283	180,6
5,0	272	247,5	7,8	295	240,5	25,3	287	180,6
5,4	290,5	253	7,9	307	246	25,6	290	187,4
5,8	312,5	257,6				25,8	294,2	187,4
						26	296,2	189,3
						26,2	298,2	189,3
						26,8	309,7	197
						27,0	313	195,6

Tabelle 19

Schallgeschwindigkeit in Toluol bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Dichte ϱ = 0,7881 g/cm³ [4]

P [at]	t [° C]	a [m/s]	P [at]	t [° C]	a [m/s]
7,5	156	866,61	44,5	195	751,55
8	160	821,33	51,5	197,5	751,55
21	186,5	742,68	56	197,5	751,55
26	189	739,41	67	202	751,55
41	194	826,47	70,5	204	749,91

Tabelle 20

Schallgeschwindigkeiten in Propylacetat und Äthylalkohol bei verschiedenen Temperaturen und konstanter Dichte ϱ [4]

Propylacetat ϱ = 0,2957 g/cm³			Äthylalkohol ϱ = 0,0770 g/cm³		
P [at]	t [° C]	a [m/s]	P [at]	t [° C]	a [m/s]
37,2	285,5	124	15,6	200	277
41,2	291	126	18,8	207	272,6
44,5	294	127,5	22,6	216	276,8
46,5	299	119,2	23,2	227,5	289
49	302	132	24	233,5	293

Tabelle 21

Schallgeschwindigkeiten [m/s] in Äthyl- und Methylalkohol in der Nähe der kritischen Temperatur [137]

Stoff	Temperatur [° C]									
	160	170	180	190	200	210	220	230	240	t_{kr} [° C]
Äthylalkohol	688	633	584	534	488	420	354	280	200	243
Methylalkohol	—	—	585	541	494	435	370	294	205	240

Tabelle 22

Schallgeschwindigkeit in n-Heptan im kritischen Gebiet; t_{kr} = 266,8° C [4]

t [° C]	Schallgeschwindigkeit in der flüssigen Phase [m/s]	Schallgeschwindigkeit im gesättigten Dampf [m/s]
224	—	178
238	326	163
244	300	—
256	210	122

Tabelle 23

Schallgeschwindigkeiten in organischen Stoffen im kritischen Gebiet [4]

Propylacetat, t_{kr} = 276,2° C						Äthylalkohol, t_{kr} = 243,1° C			
flüssige Phase		gesättigter Dampf		überhitzter Dampf		flüssige Phase		gesättigter Dampf	
t [° C]	a [m/s]	t [° C]	a [m/s]	t [° C]	a [m/s]	t [° C]	a [m/s]	t [° C]	a [m/s]
270	186	245	152	285	124	238	220	222	252
275	154	261	137	291	126	240	198	229	225
276	144	270	128	302	132	243	166	238	191
—	—	272	126	—	—	—	—	—	—

Tabelle 24

Ultraschall-Geschwindigkeiten [m/s] in gesättigten Dämpfen organischer Flüssigkeiten [4]

Temperatur [°C]	Heptan (2 MHz)	Äthylacetat (2 MHz)	Toluol (1 MHz)	Methylacetat (3 MHz)	Äthylalkohol (2 MHz)	Hexan (2—3 MHz)
110	—	—	—	—	280	—
120	—	200	—	—	289	197
130	—	204	—	—	294	196
140	—	206	—	—	296	195
150	—	208	—	—	295	192
160	204,5	209	—	201	293	188
170	203,3	209	—	199	288	181
180	201,0	208	—	195	283	174
190	199,0	206	—	189	277	166
200	195,0	202	—	180	270	158
210	190,0	197	—	169	260	150
220	183,0	190	193	159	246	141
230	173,0	180	189	—	225	122
240	158,0	166	184	—	—	—
250	—	—	180	—	—	—
260	—	—	175	—	—	—
270	—	—	170	—	—	—
280	—	—	164	—	—	—

Tabelle 25

Schallgeschwindigkeit in Dämpfen organischer Verbindungen bei verschiedenen Drücken [50, 93]

$\frac{f}{P}$ = Verhältnis der Schwingungsfrequenz zum Druck (in at);
a^2 = Quadrat der Schallgeschwindigkeit (in m^2/s^2)

$\frac{f}{P} \cdot 10^{-5}$	$a^2 \cdot 10^{-4}$ Äthylalkohol 262° C	$a^2 \cdot 10^{-4}$ Methylalkohol 267° C	$a^2 \cdot 10^{-4}$ Äthylalkohol 234° C
0,5	—	11,76	—
0,6	6,90	12,76	—
0,7	7,94	13,38	5,42
0,8	8,56	13,82	6,58
0,9	9,00	14,14	7,46
1,0	9,33	14,38	8,10
1,25	9,85	14,72	9,06
1,50	10,16	14,86	9,52
1,75	10,42	14,97	9,68
2,00	10,63	15,05	9,84
2,25	10,78	15,08	9,99
2,50	10,88	15,10	10,14
3,00	10,98	—	10,44

Tabelle 26

Schallgeschwindigkeit in Dämpfen der aliphatischen Äther [320]

Diäthyläther			Äthylpropyläther			Dipropyläther		
t [° C]	P[mmHg]	a [m/s]	t [° C]	P[mmHg]	a [m/s]	t [° C]	P[mmHg]	a [m/s]
18	111	188,0	20,3	48	172,3	19,4	40	158,2
95,7	214	210,2	20,3	68	173,5	20,0	36	158,0
96,6	205	210,2	117	54	199,8	20,1	36	158,8
100,2	100	211,7	128	45	202,7	117,5	32	187,5
102,2	100	212,2				138	65	192,8
200,7	124	241,1						

Tabelle 27

Schallgeschwindigkeit in Gemischen von aliphatischen Äthern und Argon [320]

= Temperatur in ° C; P = Druck in mm Hg; a = Schallgeschwindigkeit in m/s; C = Konzentration des Äthers (nach der Molekülzahl im Gemisch; möglicher Fehler 0,3%)

Gemisch Diäthyläther — Argon				Gemisch Äthylpropyläther — Argon				Gemisch Dipropyläther — Argon			
t	P	C	a	t	P	C	a	t	P	C	a
18	111	1,00	188,0	150	635	0,16	322,0	20	50	0,67	179,5
20,5	385	0,68	207,6	200,7	124	1,00	241,1	20	56	0,64	181
19,6	304	0,50	220,9	204,3	167	0,75	263,7	20	75	0,48	198,4
20,4	622	0,24	256,8	207,2	249	0,50	288,1	20,4	74	0,45	205,2
20,4	497	0,24	258,0					20,4	89	0,37	204,6
20,5	358	0,24	258,8	215	505	0,25	319,3	20,4	129	0,25	224,4
20,4	197	0,24	259,0	217	620	0,20	338,9	20,4	152	0,22	227,4
18,0	525	0,20	258,2	205	500	0,00	412,0	21,8	185	0,18	236,6
19	736	0,00	320,0	20,3	48	1,00	172,3	20	238	0,15	250
19	495	0,00	319,7	20,3	112	0,61	202,3	19,5	356	0,09	256
19	375	0,00	320,3	20,3	141	0,48	212,3	20	460	0,08	272,8
95,6	205	1,00	210,2	20,3	198	0,34	224,3	19,5	476	0,07	270,6
95,9	277	0,77	226,5	20,3	300	0,22	247	19,5	638	0,05	274,6
94,3	422	0,51	247,8	20,0	—	0,00	320	19	736	0,00	320,0
95,3	757	0,28	276,7	128,4	54	1,00	199,8	115	46	0,83	200,0
95,3	709	0,26	276,3	134	62	0,73	223	114,9	56	0,68	214,5
95,9	602	0,166	303,0	—	—	—	—	114,6	86	0,44	238,9
—	—	—	—	—	—	—	—	114,3	373	0,10	311,1
—	—	—	—	—	—	—	—	116,4	188	0,20	284,8

Tabelle 28

Schallgeschwindigkeit in Elektrolytlösungen in m/s [208]

G = Gewichtskonzentration des Salzes in %

Elektrolyt	$G = 0$	$G = 5$	$G = 10$	$G = 15$	$G = 20$	$G = 25$	Temperatur
NaCl	1484	1543	1604	1665	1725	1787	20° C
KCl	1484	1522	1560	1598	1637	1675	20° C
$NaNO_3$	1484	1520	1556	1592	1628	1664	20° C
KNO_3	1484	1508	1331	1553	1576	1599	20° C
Na_2SO_4	1484	1544	1605	1666	1727	1787	20° C
KBr	1484	1491	1504	1517	1530	1543	20° C
$CuSO_4$	1494	1520	1546	1572	1598	—	24° C
$MgSO_4$	1494	1564	1634	1704	1774	—	24° C
$CdSO_4$	1494	1508	1522	1536	1550	—	24° C

Tabelle 29

Schallgeschwindigkeit in Säurelösungen verschiedener Konzentration [203]

G = Gewichtskonzentration der Lösung; a = Schallgeschwindigkeit in m/s; ϱ = Dichte der Lösung in g/cm³

H_2SO_4 bei 29° C			CH_3COOH bei 22° C		
G	a	ϱ	G	a	ϱ
0	1508	0,996	0	1489	0,9978
8,2	1510	1,050	10,2	1529	1,0118
14,1	1521	1,091	20,7	1547	1,0265
24,5	1549	1,165	24,0	1550	1,0301
30,0	1574	1,210	30,1	1553	1,0372
36,1	1579	1,262	41,1	1511	1,0486
39,0	1582	1,28	56,0	1460	1,0606
45,2	1587	1,35	60,0	1435	1,0624
51,0	1583	1,41	70,0	1369	1,0630
60,0	1580	1,49	80,0	1326	1,0678
66,0	1564	1,56	90,5	1261	1,0639
76,0	1548	1,66	100	1146	1,0475
91,0	1452	1,801			

HNO_3 bei 25° C			HCl bei 25° C		
G	a	ϱ	G	a	ϱ
0	1497	0,997	13,0	1550	1,062
16,0	1500	1,088	15,5	1543	1,075
22,5	1517	1,130	21,5	1539	1,105
33,0	1549	1,195	30,5	1509	1,150
41,0	1555	1,245			
47,5	1554	1,288			
52,0	1550	1,312			
54,0	1545	1,320			
60,0	1516	1,355			

Tabelle 30

Schallgeschwindigkeit in wäßrigen Lösungen von Alkoholen und Aceton [203]

G = Gewichtskonzentration in %; a = Schallgeschwindigkeit in m/s;
ϱ = Dichte in g/cm³

G	Wasser — Äthylalkohol 23° C		Wasser — Methylalkohol 22° C		Wasser — Aceton 23° C	
	a	ϱ	a	ϱ	a	ϱ
0	1491	0,998	1488	0,998	1491	0,998
10	1570	0,981	1540	0,981	1557	0,983
20	1621	0,967	1573	0,966	1589	0,970
30	1636	0,952	1578	0,951	1585	0,955
40	1572	0,934	1549	0,932	1550	0,938
50	1496	0,912	1481	0,914	1507	0,917
60	1450	0,890	1434	0,893	1450	0,894
70	1398	0,866	1372	0,870	1391	0,870
80	1337	0,842	1290	0,845	1332	0,845
90	1275	0,815	1211	0,818	1262	0,818
100	1181	0,787	1133	0,790	1188	0,788

Tabelle 31

Schallgeschwindigkeit in wäßrigen Äthylalkohollösungen verschiedener Konzentration und Temperatur [203]

G = Gewichtskonzentration in %; a = Schallgeschwindigkeit in m/s;
t = Temperatur

$G = 4$		$G = 12$		$G = 16{,}4$		$G = 29{,}0$		$G = 56{,}5$	
t [° C]	a	t [° C]	a	t [° C]	a	t [° C]	a	t [° C]	a
17,5	1512	22,0	1578	22,0	1594	—13,0	1712	22,0	1464
22,0	1519	44,0	1566	30,0	1591	— 3,0	1687	28,0	1455
32,0	1537	60,0	1570	53,0	1580	+ 1,0	1675	41,0	1404
46,5	1555	74,0	1561	67,0	1575	23,0	1630	50,0	1390
65,0	1566	92,0	1534			43,0	1600	66,0	1340
83,5	1557					53,0	1583	82,0	1278
97,0	1545					71,0	1554	85,0	1283
						87,0	1520		

Tabelle 32

Schallgeschwindigkeiten einiger binärer Gemische [202]

Vol.-%	Methylalkohol — Wasser $t = 25°$ C		Aceton — Wasser $t = 20{,}5°$ C		Essigsäure — Wasser $t = 23°$ C		Pyridin — Wasser $t = 23°$ C		Anilin — Essigsäure $t = 15°$ C	
	Gew.-%	a [m/s]	Gw.-%	a [m/s]	Gew.-%	a [m/s]	Gew.-%	a [m/s]	Gew.-%	a [m/s]
0	0	—	0	1484	0	1502	0	1490	0	1671
10	8,1	1531	8,1	1531	10,3	1527	9,8	1543	10,3	1625
20	16,5	1557	16,5	1563	20,6	1535	19,7	1560	20,5	1582
30	25,4	1569	25,1	1576	30,9	1525	29,6	1574	30,7	1555
40	34,6	1554	34,5	1558	41,0	1509	39,5	1581	40,8	1522
50	—	—	—	—	51,0	1484	—	—	50,8	1496
60	54,3	1476	54,3	1466	61,0	1451	59,5	1588	60,8	1461
70	—	—	—	—	—	—	—	—	70,7	1411
80	76,0	1313	76,0	1343	81,1	1353	79,7	1544	80,5	1351
90	—	—	—	—	—	—	—	—	90,3	1272
100	100	1113	100	1194	100	1158	100	1436	100	1194

Tabelle 33

Schallgeschwindigkeit in wäßrigen Ameisensäurelösungen [201]

= Dichte in g/cm³; a = Schallgeschwindigkeit in m/s; β_{ad} = adiabatische Kompressibilität

Gewichts-% HCOOH	ϱ	a bei $t = 20°$ C	$\beta_{ad} \cdot 10^6$ abs. Einh.
0	0,9982	1485	45,4
10,7	1,0260	1509	42,8
25,6	1,0610	1511	41,2
32,5	1,080	1504	40,9
47,6	1,114	1477	41,14
51,4	1,121	1472	41,17
56,2	1,135	1458	41,4
60,3	1,140	1446	41,9
66,6	1,160	1424	42,5
70,4	1,164	1418	42,7
71,0	1,164	1406	43,4
80,0	1,185	1386	43,9
97,5	1,227	1287	49,2

Tabelle 34

Schallgeschwindigkeit in wäßrigen Lösungen einiger organischer Stoffe bei 20° C und verschiedener Konzentration [216]

G = Konzentration der Lösung in Gewichts-%; m = molare Konzentration; a = Schallgeschwindigkeit in m/s; ϱ = Dichte in g/cm³.

Citronensäure $COOH—CH_2—COHCOOHCH_2COOH$, $M = 192,0$				Aceton CH_3COCH_3 $M = 58,05$			
G	m	a	ϱ	G	m	a	ϱ
1,52	0,079	1498,0	1,0040	3,84	0,662	1505,5	0,9936
2,24	0,116	1501,7	1,0090	5,04	0,868	1516,0	0,9915
2,79	0,145	1505,8	1,0114	7,77	1,339	1535,3	0,9878
4,00	0,208	1515,0	1,0190	7,99	1,377	1536,9	0,9876

Harnstoff $NH_2CO\ NH_2$, $M = 60,0$			
G	m	a	ϱ
3,26	0,543	1502,6	1,0086
6,64	1,105	1523,9	1,0176
10,44	1,738	1545,8	1,0273
14,73	2,452	1573,0	1,0386

Glykokoll $NH_2—CH_2—COOH$ $M = 75,0$				Alanin $NH_2—CH_2—CH_2—COOH$ $M = 89,0$			
G	m	a	ϱ	G	m	a	ϱ
1,07	0,143	1490,7	0,9990	0,842	0,0945	1494,0	0,9960
2,00	0,266	1500,0	1,0050	1,21	0,136	1496,2	0,9970
3,14	0,418	1508,7	1,0107	1,50	0,168	1501,1	0,9980
4,61	0,614	1522,6	1,0193	2,08	0,233	1506,3	1,0019

Essigsäure CH_3COOH $M = 60,0$				Propionsäure CH_3CH_2COOH $M = 74,0$			
G	m	a	ϱ	G	m	a	ϱ
3,00	0,500	1497,3	1,0027	2,10	0,283	1492,0	1,0012
6,00	1,000	1507,6	1,0075	3,48	0,470	1497,0	1,0028
10,00	1,665	1523,0	1,0120	5,81	0,785	1505,5	1,0049
				7,23	0,977	1523,3	1,0079
				10,50	1,418	1544,2	1,0109

Buttersäure $CH_3CH_2CH_2$ COOH $M = 88,0$				Isobuttersäure $(CH_3)_2$CH COOH, $M = 88,0$			
G	m	a	ϱ	G	m	a	ϱ
4,87	0,553	1508,4	1,0000	4,51	0,512	1508,2	1,0002
5,29	0,601	1514,9	1,0005	4,77	0,542	1514,8	1,0003
9,02	1,024	1535,6	1,0035	5,81	0,660	1516,9	1,0005
				7,87	0,894	1531,2	1,0005

Valeriansäure $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ $M = 102,0$				Mandelsäure C_6H_5CHOH—COOH $M = 152,0$			
G	m	a	ϱ	G	m	a	ϱ
1,00	0,099	1488,0	0,9986	0,95	0,062	1489,9	1,0025
1,82	0,178	1490,8	0,9989	1,39	0,091	1493,2	1,0049
2,02	0,198	1491,5	0,9990	1,65	0,108	1495,1	1,0063
				1,96	0,129	1497,6	1,0075

Apfelsäure COOH—CHOH—CH_2—COOH $M = 134,0$				Weinsäure COOH—CHOH—CHOH—COOH $M = 150$			
G	m	a	ϱ	G	m	a	ϱ
1,50	0,112	1497,8	1,0020	1,52	0,101	1498,0	1,0030
2,56	0,191	1503,0	1,0091	2,00	0,133	1501,0	1,0060
3,02	0,225	1508,0	1,0100	2,28	0,152	1505,0	1,0094
4,16	0,310	1519,5	1,0161	3,20	0,213	1512,0	1,0140
				3,97	0,264	1516,3	1,0181

Tabelle 35

Schallgeschwindigkeiten einiger kolloidaler Lösungen verschiedener Konzentration [280]

G = Grammgewicht des gelösten Stoffes in 100 g Lösung; a = Schallgeschwindigkeit in m/s; ϱ = Dichte in g/cm³

Gelöster Stoff	Lösungsmittel	G	a	ϱ	Gelöster Stoff	Lösungsmittel	G	a	ϱ
Divinyl-	Tetrachlor-	0	934,5	1,5935	Natur-	Benzol	0	1323,0	0,8780
kautschuk	kohlen-	2,5	940,0	1,5740	kautschuk	$M = 78$	1,56	1329,5	0,8793
$M = 53$	stoff	5,5	954,0	1,5510	$M = 68$		2,47	1332,8	0,8800
	$M = 154$	9,1	973,0	1,5233			4,76	1341,8	0,8809
							5,94	1345,5	0,8814
							9,09	1353,3	0,8828
Sowpren	Benzol	0	1323,0	0,8780	Natur-	Schwefel-	0	1153,0	1,2632
C_4H_5Cl	C_6H_6	4,83	1318,5	0,8808	kautschuk	kohlen-	1,1	1162,0	1,2590
$M = 88,5$	$M = 78$	7,90	1320,0	0,8821	$M = 68$	stoff	2,3	1167,5	1,2541
		9,25	1322,0	0,8757		$M = 76$	2,9	1171,0	1,2520
		11,76	1323,0	0,8757					
Sowpren	Tetrachlor-	0	934,5	1,5935	Nitro-	o-Nitro-	0	1470,4	1,1622
C_4H_5Cl	kohlen-	2,8	945,0	1,5720	zellulose	toluol	2,1	1477,5	1,1680
$M = 88,5$	stoff CCl_4	5,1	960,0	1,5550	$M = 252$	$M = 187$	4,0	1486,0	1,1740
	$M = 154$	9,1	986,4	1,5269			4,7	1489,0	1,1766
Nitro-	Aceton	0	1188,0	0,7940	Acetyl-	Aceton	0	1188,0	0,7940
zellulose	$M = 58$	4,81	1189,0	0,8170	zellulose	$M = 58$	3,21	1167,8	0,8080
$M = 252$		7,77	1189,0	0,8330	$M = 246$		4,81	1163,0	0,8170
		9,50	1189,5	0,8420			6,75	1157,0	0,8270
		10,57	1190,5	0,8470			9,28	1151,0	0,8400
		12,20	1191,6	0,8560					
		13,15	1192,3	0,8610					
					Natur-	Tetrachlor-	0	934,5	1,5935
					kautschuk	kohlen-	1,55	945,0	1,5860
					$M = 68$	stoff	2,3	955,4	1,5768
						$M = 154$	3,2	960,0	1,5710
					Divinyl-	Benzol	0	1323,0	0,8780
Äthyl-	Aceton	0	1188,0	0,7940	kautschuk	$M = 78$	5,26	1320,2	0,8798
zellulose	$M = 58$	4,20	1182,0	0,8120	$M = 53$		8,40	1325,2	0,8805
$M = 218$		5,87	1179,0	0,8230			10,0	1326,9	0,8810
		7,84	1177,6	0,8330			11,9	1328,0	0,8811
							12,12	1329,3	0,8814

Tabelle 36

Schallgeschwindigkeiten in wäßrigen Propylalkohol- und Äthylenglykollösungen bei 20° C [216]

G = Konzentration der gelösten Substanz in Gewichtsprozenten; m = Molarität; a = Schallgeschwindigkeit in m/s; ϱ = Dichte in g/cm³

Propylalkohol C_3H_7OH $M = 60{,}06$				Äthylenglykol $CH_2OH\ CH_2OH$ $M = 62$			
G	m	a	ϱ	G	m	a	ϱ
3,13	0,521	1514,7	0,9947	4,75	0,766	1518,3	1,0042
3,42	0,563	1515,5	0,9942	8,98	1,447	1536,6	1,0113
4,31	0,718	1527,5	0,9923	14,41	2,323	1556,4	1,0176
5,80	0,965	1538,3	0,9904				
6,98	1,161	1556,0	0,9894				

Tabelle 37

Schallgeschwindigkeit in binären Gemischen [216]

G = Konzentration des gelösten Stoffes in Gewichtsprozenten; m = Molarität; a = Schallgeschwindigkeit in m/s; ϱ = Dichte in g/cm³

Lösungsmittel: Aceton							
Gelöster Stoff: Äthylacetat $CH_3COOC_2H_5$ $M = 88$				Gelöster Stoff: Amylacetat $CH_3COOC_5H_{11}$ $M = 130$			
G	m	a	ϱ	G	m	a	ϱ
0	0	1188,0	0,7940	0	0	1188,0	0,7940
8,20	0,932	1190,0	0,8020	9,50	0,730	1189,0	0,8015
11,39	1,283	1192,0	0,8056	14,38	1,106	1189,0	0,8027
20,52	2,332	1194,8	0,8136	26,03	2,002	1190,0	0,8146
30,71	3,489	1197,7	0,8237				

Tabelle 38

Schallgeschwindigkeit in Lösungen organischer Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen [38]

Die Schallgeschwindigkeiten der Lösungen zeigen im Temperaturbereich zwischen 0° C und der jeweiligen Siedetemperatur einen linearen Temperaturgang, der durch die Beziehung

$$a_t = A - Bt$$

angegeben werden kann.

Nachstehende Tabelle enthält A- und B-Werte für einige Lösungen organischer Stoffe in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol bei unterschiedlichen Konzentrationswerten; m ist die Molarität der betreffenden Lösung.

Lösung	0,5 m		1,0 m		1,5 m		2,0 m		2,5 m	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Naphthalin in CCl_4	1019	3,6	1054	3,6	1082	3,8	1128	4,0	—	—
Kampfer in CCl_4	—	—	1044	3,3	1071	3,3	1107	3,6	1188	4,6
Diphenylamin in CCl_4	1031	3,7	1065	3,5	1100	3,4	1139	3,2	—	—
Azobenzol in C_6H_6	1449	5,1	1470	4,7	—	—	—	—	—	—

Tabelle 39

Schallgeschwindigkeit in einem ternären System (in m/s)

1,0-m-Lösung von Naphthalin in CCl_4-C_6H_6-Gemischen verschiedener Zusammensetzung [38]

t [° C]	Molprozent CCl_4 im Lösungsmittel			
	80	60	40	20
15	1068	1125	1184	1222
25	1031	1080	1137	1172
35	991	1035	1090	1132
45	951	1004	1046	1080
55	926	966	966	1039
65	865	—	—	983

Tabelle 40

Schallgeschwindigkeit in Gemischen C_6H_6—CCl_4 und C_7H_8—CCl_4 verschiedener Zusammensetzung [362]

Für die Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit gilt

$$a = a_0 (1 - \alpha \Delta t)$$

mit der Schallgeschwindigkeit a_0 bei 30° C. Nachstehende Tabelle enthält a_0- und α-Werte für Gemische mit verschiedenem Benzol- bzw. Toluolgehalt.

Gehalt an C_6H_6 [%]	a_0 [m/s]	α	Gehalt an C_7H_8 [%]	a_0 [m/s]	α
20	950	$4035 \cdot 10^{-6}$	20	952	$3860 \cdot 10^{-6}$
25	1010	$4290 \cdot 10^{-6}$	25	1020	$3554 \cdot 10^{-6}$
50	1080	$4166 \cdot 10^{-6}$	50	1090	$3364 \cdot 10^{-6}$
80	1104	$3801 \cdot 10^{-6}$	80	1160	$2874 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 41

Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten in Abhängigkeit vom Druck bei 22,7—25,5° C [371]

Stoff	Formel	Schallgeschwindigkeit	
		Druck 1 kg/cm²	Druck 300 kg/cm²
Benzol	C_6H_6	1290	1416
Bromäthyl	C_2H_5Br	885	1009
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	993	1255
Chloroform	$CHCl_3$	986	1097
Pentan	C_5H_{12}	1005	1281
Picolin	C_6H_7N	1640	1745
Schwefelkohlenstoff	CS_2	1136	1268
Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4	912	1048
Toluol	C_7H_8	1313	1447

Tabelle 42

Druckabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit [372]

ν = Frequenz des Ultraschalls; a_0 = Schallgeschwindigkeit bei atmosphärischem Druck; a = Schallgeschwindigkeit bei dem jeweilig angegebenen Druck

Benzol $\nu = 10^7$ Hz		
Druck [at]	Temp. [° C]	$\frac{a}{a_0}$
67	18,5	1,03
120	18	1,05
160	18	1,055
230	18,5	1,082
343	19	1,12
400	19	1,12
401	19	1,117
465	19,3	1,14
468	19,3	1,14
480	20	1,15
485	20	1,15
550	20	1,165

Methylacetat $\nu = 10^7$ Hz		
Druck [at]	Temp. [° C]	$\frac{a}{a_0}$
263	18	1,1
315	17,5	1,118
399	19	1,15
480	19	1,187
550	19	1,197
645	18	1,216

Wasser $\nu = 6{,}92 \cdot 10^6$ Hz		
Druck [at]	Temp. [° C]	$\frac{a}{a_0}$
70	15,8	1,016
266	16,5	1,04
607	16,8	1,082
300	9,5	1,03
630	9,5	1,063

CCl_4, $\nu = 6{,}92 \cdot 10^6$ Hz		
Druck [at]	Temp. [° C]	$\frac{a}{a_0}$
338	30	1,127
545	30	1,2
657	30	1,234
213	56	1,09
335	56	1,155
340	56	1,172
350	56	1,182
582	56	1,252
633	54	1,288
633	54	1,275

CCl_4, $\nu = 10^7$ Hz		
Druck [at]	Temp. [° C]	$\frac{a}{a_0}$
262	18	1,098
398	18	1,15
508	18	1,178
570	18	1,198

Toluol, $\nu = 10^7$ Hz		
Druck [at]	Temp. [° C]	$\frac{a}{a_0}$
200	18	1,064
200	20	1,069
365	18	1,12
395	18	1,12
403	20	1,116

Literaturverzeichnis

1. MICHAILOW I. G., Die Ausbreitung der Ultraschallwellen in Flüssigkeiten.
   (Михайлов И. Г., Распространение ультразвуковых волн в жидкостях, Гостехиздат, 1949.)
2. RAYLEIGH, Lord, The Theory of sound, London: Mac Millan u. Co. 1926 New York: Dover Publications 1945.
3. KIRCHHOFF D., Gesammelte Abhandlungen, 540, Leipzig 1882.
4. NOSDREW W. F., Dissertation.
   (Ноздрёв В. Ф., Диссертация, МОПИ, 1950.)
5. STOKES J., Mathem. a. phys. papers **1**, 100, Cambridge 1880.
6. LEBEDEW P. N., Gesammelte Werke.
   (Лебедев П. Н., Собрание сочинений, Москва, 198, 1913.)
7. ROCARD Y., Propagation et absorption du son, Paris 1935.
8. LEONTOWITSCH M.
   (Леонтович М., ЖЭТФ **6**, 561, 1936.)
9. KNESER H., Ann. d. Phys. **16**, 337, 1933.
10. LUCAS R., Comptes Rendus **203**, 611, 1936.
11. ROCARD Y., Journal de phys. et rad. **7**, 1, 426, 1930.
12. KOHLER M., Ann. d. Phys. **39**, 209, 1941.
13. EDELMANN M., Ann. d. Phys. **2**, 469, 1900.
14. HARTMANN J., Phil. Mag. **7**, 2, 926, 1931, Phys. Rev. **20**, 719, 1932.
15. ALLEN C., RUDNIK J., Journ. Acoust. Soc. Amer. **19**, 857, 1947.
16. SOKOLOW I. T.
    (Соколов И. Т., Физика в школе **5—6**, 9, 1946.)
17. SOKOLOW S. J.
    (Соколов С. Я., УФН **40**, 3, 1950.)
18. KRASNUSCHKIN P. E. u. PUMPER E.
    (Краснушкин П. Е. и Пумпер Е., ДАН **23**, 448, 1939.)
19. KOROLJOW F. A.
    (Королёв Ф. А., ЖЭТФ **11**, 184, 1941.)
20. RSHANOW A. W.
    (Ржанов А. В., ЖЭТФ **19**, 502, 1949.)
21. CHARKEWITSCH A. A.
    (Харкевич А. А., ЖТФ **13**, 585, 1943.)
22. BOMMEL H., Helv. Phys. Acta **21**, 403, 1948.
23. REMES G. u. ITKIN S., Funktechnische Messungen und Meßgeräte.
    (Ремез Г. и Иткин С., Радиоизмерения и радиоизмерительная аппаратура, 1947.)
24. MALOW N.
    (Малов Н., УФН **9**, 859, 1929.)
25. GREUTZMACHER J., Zeits. f. Phys. **96**, 342, 1935; Zeits. f. techn. Phys. **17**, 166, 1936.
26. ROSENBERG L., Ultraschall-Fokussiereinrichtung.
    (Розенберг Л., Ультразвуковые фокусирующие устройства М., 1948.)
27. NEIL N., Journ. Acoust. Soc. Amer. **21**, 516, 1949.
28. WILLARD G., Journ. Acoust. Soc. Amer. **21**, 360, 1949.
29. PUMPER E., Journ. of Phys. **1**, 411, 1939.

30. FOX F. a. GRIFFING V., Journ. Acoust. Soc. Amer. **21**, 352, 1949.
31. SELMAN G. G. a. WILKINS M. H. F., Journ. of Sci. Instr. **26**, 229, 1949.
32. ROSENBERG L. D.
(Розенберг Л. Д., ЖТФ **20**, 385, 1950.)
33. SETTE D., Journ. Acoust. Soc. Amer. **21**, 375, 1949.
34. HERR, Journ. Acoust. Soc. Amer. **19**, 284, 1947.
35. SPAKOWSKI B. G.
(Шпаковский Б. Г., Труды ФИАН **1**, 86, 1936.)
36. RICHARDS W. T. a. REID J. A., Journ. of Chem. Phys. **1**, 114, 1933.
37. KUDRJAWZEW B. B.
(Кудрявцев Б. Б., ЖЭТФ **17**, 294, 1947.)
38. KUDRJAWZEW B. B. u. SOROKINA J. I.
(Кудрявцев Б. Б. и Сорокина Е. И., ЖЭТФ **19**, 158, 1949.)
39. TSCHMUTOW K., IWANOWA N., SOKOLOWA P.
(Чмутов К., Иванова Н., Соколова П., Зав. лаб. **8**, 1016, 1947.)
40. NOSDREW W. F.
(Ноздрёв В. Ф., Вестник МГУ **3**, 45, 1948.)
41. ATA BERDYJEW, Dissertation.
(Ата Бердыев, Диссертация МГУ, 1950.)
42. KRASNUSCHKIN P. E., Journ. of Phys. **7**, 80, 1943.
43. KRASNUSCHKIN P. E.
(Краснушкин П. Е., ДАН **27**, 213, 1940.)
44. KRASNUSCHKIN P. E., Phys. Rev. **65**, 190, 1944.
45. BENDER D., Ann. d. Phys. **38**, 199, 1940.
46. MALOW N.
(Малов Н., ЖТФ **3**, 1259, 1933.)
47. RICHARDSON E. D., Proc. Phys. Soc. **47**, 533, 1935; Journ. Acoust. Soc. Amer. **23**, 58, 1951.
48. STRONG J., a. others, Modern phys. Laboratory Practice, London, Blackie 1951, Kap. IX.
49. NOSDREW W. F.
(Ноздрёв В. Ф., ДАН **58**, 251, 1948)
50. ACHMETSJANOW K. G.
(Ахметзянов К. Г., Вестник МГУ **6**, 93, 1949.)
51. BERGMANN L., Der Ultraschall, Zürich, 1949.
52. RSHEWKIN S. N.
(Ржевкин С. Н., ДАН **16**, 275, 1937.)
53. SCHAAFFS W., Zeits. f. Naturforschung **3**, 396, 1948.
54. SOKOLOW S. J.
(Соколов С. Я., ЖТФ **16**, 783, 1946.)
55. NEKLEPAJEW N.
(Неклепаев Н., ЖРФХО **43**, 100, 1911.)
56. MICHAILOW I. G. u. GUREWITSCH S. B.
(Михайлов И. Г. и Гуревич С. Б., ЖЭТФ **19**, 193, 1949.)
57. ALTBERG W. u. GOLZMANN.
(Альтберг В. и Гольцман, Журн. приклад. физ. **1**, 26, 1924.)
58. MALOW N. u. RSHEWKIN S.
(Малов Н. и Ржевкин С., ЖТФ **3**, 155, 1933.)
59. BAUMGARDT E., Comptes Rendus **204**, 751, 1937.
60. BEYER R. a. SMITH, Journ. Acoust. Soc. Amer. **18**, 424, 1946; **20**, 608, 1948.
61. PIELMEIER W. H., Phys. Rev. **34**, 1184, 1929.
62. BELJAWSKAJA L.
(Белявская Л., Известия АН СССР **7**, 917, 1935.)
63. PIELMEIER W. H., SAXTON H. L., TELFAIR D., Journ. of Chem. Phys. **8**, 106, 1940.
64. HARDY H. C., Journ. Acoust. Soc. Amer. **15**, 91, 1943.

65. PIELMEIER W. H., Journ. Acoust. Soc. Amer. **9**, 212, 1938.
66. GROSSMAN E., Journ. Acoust. Soc. Amer. **6**, 106, 1934.
67. JOHNSON, Phys. Rev. **45**, 641, 1934.
68. PIELMEIER W., Phys. Rev. **35**, 1417, 1930; **36**, 1006, 1930.
69. ITTERBEEK A. v. a. MARIENS P., Physica **4**, 207, 609, 1937.
70. ZARTMAN J. F., Journ. Acoust. Soc. Amer. **21**, 171, 1949.
71. ITTERBEEK A. v. a. THYS P., Physica **5**, 299, 1938.
72. KUDRJAWZEW B. B.
(Кудрявцев Б. Б., ЖЭТФ **19**, 155, 1949.)
73. BIQUARD P., Theses d. Doctorant, Paris, 1935; Ann. de phys. **9**, **6**, 195, 1936.
74. BASHULIN P. A., Phys. Zeitschr. d. SU **8**, 354, 1935.
75. BASHULIN P. A.
(Бажулин П. А., ЖЭТФ **8**, 457, 1938.)
76. KRETSCHMER S. u. RSHEWKIN S.
(Кречмер С. и Ржевкин С., Труды ФИАН **1**, 4, 43, 1938; Techn. Phys. (USSR) **4**, 1, 1937.)
77. SOKOLOW S. J.
(Соколов С. Я., Зав. лаб., 1468, 1935.)
78. ADOLPH R., KNESER H. O., Zeits. f. angew. Phys. **1**, 382, 1949.
79. PELLAM I. a. SQUIRE C., Phys. Rev. **72**, 1245, 1947.
80. BALAMUTH L., Phys. Rev. **45**, 715, 1934; ROSE F. C., Phys. Rev. **49**, 50, 1936.
81. SIEGEL S., Journ. Acoust. Soc. Amer. **16**, 26, 1944.
82. KORNFELD M.
(Корнфельд М., ЖЭТФ **13**, 116, 1943.)
83. WITTE, R., MROWCA B. A., GUTH E., Journ. Appl. Phys. **20**, 481, 1949.
84. HILLER K. W. a. KOLSKY H., Proc. Phys. Soc. **B62**, 111, 1949.
85. BOLLOU J. a. SMITH J., Journ. Appl. Phys. **20**, 493, 1949.
86. GIDEMAN
(Гидеман УФН **16**, 628, 1936.)
87. KNESER H. O., Ann. d. Phys. **16**, 350, 1933.
88. MJASNIKOW L. u. FREIMAN L., Probleme der physikalischen Akustik.
(Мясников Л. и Фрейман Л., Современные проблемы физической акустики, 1935.)
89. ROSE M. E., Journ. of Chem. Phys. **2**, 260, 1934.
90. STEIL O., Zeits. f. phys. Chem. **B31**, 343, 1936.
91. RICHARDS, Journ. of Chem. Phys. **1**, 863, 1933.
92. RICHARDS W. T. a. REID I., Journ. of Chem. Phys. **2**, 198, 1934.
93. PREDWODITELEW A. S.
(Предводителев А. С., Вестник МГУ **5**, 65, 1948.)
94. WALMANN, Ann. d. Phys. **21**, 671, 1935.
95. ITTERBEEK A. v. a. MARIENS P., Physica **7**, 909, 1940.
96. EUCKEN A. u. BECKER R., Zeits. f. phys. Chem. **B27**, 219, 235, 1934.
97. EUCKEN A. u. JAAKS H., Zeits. f. phys. Chem. **B30**, 85, 1935.
98. EUCKEN A. u. KÜCHLER L., Phys. Zeits. **39**, 831, 1938.
99. METTER I. M.
(Меттер И. М., ЖЭТФ **7**, 734, 1938.)
100. RICHARDS W., Journ. Chem. Phys. **4**, 561, 1936.
101. RICHARDS W., REID, Journ. Chem. Phys. **2**, 206, 1934.
102. KNESER H. u. KNUDSEN V., Ann. d. Phys. **21**, 683, 1935.
103. KONDRATJEW W. u. JELJASCHEWITSCH M.: Elementarprozesse des Energieaustausches in Gasen.
(Кондратьев В. и Ельяшевич М., Элементарные процессы обмена энергии в газах ГТТИ, 1933.)

104. FRANK u. EUCKEN, Zeits. f. phys. Chem. **B20**, 460, 1933
105. HARRIES W., Zeits. f. Phys. **42**, 16, 1927.
106. KNUDSEN V. a. OBERT L., Phys. Rev. **47**, 256, 1935.
107. KNUDSEN V. O. a. FRICKE, Journ. Acoust. Soc. Amer. **12**, 255, 1940.
108. RICHARDSON E. G., Reports on progress in physics **4**, 67, 1938.
109. ITTERBEEK A. v., DE BRUYN F. a. MARIENS P., Physica **6**, 511, 1939.
110. EUCKEN A. u. AYBAR S., Zeits. f. phys. Chem. **B46**, 195, 1940.
111. KÜCHLER L., Zeits. f. phys. Chem. **B41**, 199, 1938.
112. SCHÄFER K., Zeits. f. phys. Chem. **B46**, 212, 1940.
113. BUSCHMANN K. F. u. SCHÄFER K., Zeits. f. phys. Chem. **B50**, 73, 1941.
114. KNESER H., Ann. d. Phys. **39**, 261, 1941.
115. KUDRJAWZEW B. B.
(Кудрявцев Б. Б., Труды МХТИ им. Менделеева **5**, 19, 1940.)
116. TOLMAN, Statistical Mechanics 245, 1937.
117. MORSE, Phys. Rev. **34**, 57, 1929.
118. STEINER, Zeits. f. phys. Chem. **B15**, 249, 1932.
119. KOCH, Ann. d. Phys. **26**, 551, 1908.
120. DIXON, GREENWOOD, Proc. Roy. Soc. **105**, 199, 1924; **109**, 561, 1925.
121. DWYER R. J., Journ. Chem. Phys. **7**, 40, 1939.
122. EUCKEN u. NÜMANN, Zeits. f. phys. Chem. **B36**, 163, 1937.
123. WALSTRA W. K., Physica **13**, 643, 1947.
124. ITTERBEEK A. v. a. LAUWERS L., Physica **12**, 241, 1946.
125. HERGET, Journ. Chem. Phys. **8**, 537, 1940.
126. HUBBARD a. HODGE, Journ. Chem. Phys. **5**, 978, 1937.
127. BYERS, Journ. Chem. Phys. **11**, 348, 1943.
128. DUBLIN W., BOOTHBY W., WILLIAMS M., Science **90**, 399, 1939.
129. KUDRJAWZEW B. B.
(Кудрявцев Б. Б., Успехи химии **17**, 158, 1948.)
130. VERMA G. S., Journ. Chem. Phys. **18**, 1352, 1950.
131. SPAKOWSKI
(Шпаковский, ДАН **3**, 588, 1934.)
132. MICHAILOW I. G. u. GUREWITSCH S. B.
(Михайлов И. Г. и Гуревич С. Б., УФН **35**, 1, 1948.)
133. ITTERBEEK I. v. a. VERHAEGEN L., Proc. Phys. Soc. **B62**, 800, 1949.
134. PESCHKOW W. P.
(Пешков В. П., ДАН **45**, 385, 1944.)
135. PESCHKOW W. P.
(Пешков В. П., ЖЭТФ **16**, 1000, 1946.)
136. NOSDREW W. F.
(Ноздрёв В. Ф., ДАН **53**, 119, 1946.)
137. ACHMETSJANOW K. G.
(Ахметзянов К. Г., Вестник МГУ **9**, 31, 1949.)
138. LAGEMANN R. T., WOOLF W. E., EVANS J. S., UNDERWOOD N., Journ. Amer. Chem. Soc. **70**, 2994, 1948.
139. RAMO-RAO M., Journ. Chem. Phys. **14**, 699, 1946.
140. ITTERBEEK A. v. a. DE BOCK A., Physica **14**, 609, 1949.
141. AWDUS S. I., Dissertation.
(Авдусь З. И., Диссертация, МОПИ, 1950.)
142 PROSOROW P. u. NOSDREW W.
(Прозоров П. и Ноздрёв В., ЖЭТФ **9**, 625, 1939.)
143. SCHAAFFS W., Zeits. f. Naturforschung **3**, 396, 1948.
144. VAN DER WAALS, Die Zustandsgleichung 134 (Handbuch der Physik X, 1926).
145. SCHAAFFS W., Zeits. f. Phys. **105**, 658, 1937; **114**, 110, 251, 1939.

146. BRILLOUIN, Phys. Rev. **34**, 916, 1938.
147. FRENKEL J. I.
(Френкель Я. И., УФН **25**, 1, 1941.)
148. KUDRJAWZEW B. B., Dissertation.
(Кудрявцев Б. Б., Диссертация, МХТИ им. Менделеева, 1945.)
149. GLASSTONE S., Theoretical Chemistry, New York, Van Nostrand 1945.
150. LENNARD-JONES, Physica **4**, 941, 1937.
151. JAFFE, Phys. Rev. 62, 463, 1942.
152. RAMO-RAO, Ind. Phys. **14**, 109, 1940.
153. RAMO-RAO, Journ. Chem. Phys. **9**, 682, 1941.
154. LAGEMANN R., McMILLAN D. a. WOOLSEY M., Journ. Chem. Phys. **16**, 247, 1948.
155. ZWETKOW W. N. u. MARININ W. A.
(Цветков В. Н. и Маринин В. А., ДАН **68**, 49, 1949.)
156. WEISSLER A., Journ. Chem. Phys. **15**, 210, 1947.
157. LAGEMANN R. a. CORRY J., Journ. Chem. Phys. **10**, 759, 1942.
158. LAGEMANN R. a. DUNBAR W., Journ. Phys. Chem. **49**, 428, 1945.
159. WEISSLER A., Journ. Amer. Chem. Soc. **71**, 1272, 1949.
160. WEISSLER A., Journ. Amer. Chem. Soc. **71**, 419, 1949.
161. WEISSLER A., Journ. Amer. Chem. Soc. **71**, 91, 1949.
162. MICHAILOW I. G. u. NISHIN A. M.
(Михайлов И. Г. и Нижин А. М., ДАН **58**, 1689, 1947.)
163. LAGEMANN R. T., EVANS J. S., McMILLAN D., Journ. Amer. Chem. Soc. **70**, 2996, 1948.
164. ITTERBEEK A. v. a. DE BOCK A. a. VERHAEGEN L., Physica, **15**, 624, 1949.
165. NUTTA G., BACCAREDA, Journ. Polymer Science **4**, 533, 1949.
166. SURDIN, Journ. de Phys. et le Radium **7**, 441, 1936; **8**, 290, 1937.
167. LAGEMANN R., McMILLAN D., WOOLF W., Journ. Chem. Phys. **17**, 369, 1949.
168. KLEPPA O. J., Journ. Chem. Phys. **18**, 1331, 1950.
169. WILLARD G., Journ. Acoust. Soc. Amer. **12**, 438, 1941.
170. BASHULIN P.
(Бажулин П., ДАН **3**, 283, 1936; ДАН **14**, 5, 273, 1937.)
171. HUNTER I., Journ. Acoust. Soc. Amer. **13**, 36, 1941.
172. FRENKEL J. u. OBRASZOW J.
(Френкель Я. и Образцов Ю., ЖЭТФ **9**, 1081, 1939.)
173. ISSAKOWITSCH M.
(Исакович М., ДАН 23, 782, 1939.)
174. MANDELSTAM S. L. und LEONTOWITSCH M. A.
(Мандельштам С. Л. и Леонтович М. А., ЖЭТФ **7**, 438, 1937.)
175. BAUER E., Proc. Phys. Soc. **A62**, 141, 1949.
176. PINKERTON M., Proc. Phys. Soc. **B62**, 129, 1949.
177. LIEBERMANN L. N., Phys. Rev. **75**, 1415, 1949.
178. ECKART C., Phys. Rev. **73**, 68, 1948.
179. KNESER H. O., Ann. d. Phys. **32**, 277, 1938.
180. HALL L., Phys. Rev. **71**, 318, 1947; **73**, 175, 1948.
181. ZWETKOW W. u. MARININ W.
(Цветков В. и Маринин В., ДАН **63**, 653, 1948.)
182. ANSELM A.
(Ансельм А., ЖЭТФ **15**, 12, 751, 1945.)
183. LUCAS R., Comptes Rendus **206**, 827, 1938; Journ. de Phys. **7**, 10, 151, 1939.
184. ZWETKOW u. ESKIN
(Цветков и Эскин, ДАН **59**, 6, 1089, 1948; ЖЭТФ **18**, 614, 1948.)
185. PETERLIN A., Zbornik Prirodoslovnoga droštva, Любляна, 1944.
186. ZWETKOW u. ESKIN.
(Цветков и Эскин, ДАН **68**, 263, 1949.)

187. Physikalisches Praktikum, Redaktion: G. W. SPIWAK
(Специальный физический практикум под ред. Г. В. Спивак, Гостехиздат 1945, стр. 254.)
188. KITTEL Ch., Journ. Chem. Phys. **14**, 614, 1946.
189. KINCAID J. F., EYRING H., Journ. Chem. Phys. **6**, 620, 1938.
190. GLASSTONE S., LEIDLER K. u. EYRING H., Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten.
191. DEBYE P., Journ. Chem. Phys. **1**, 13, 1933.
192. BUGOSH J., YEAGER E., HOVORKA F., Journ. Chem. Phys. **15**, 592, 1947.
193. YEAGER E., BUGOSH J., HOVORKA F., McCARTHY J., Journ. Chem. Phys. **17**, 411, 1949.
194. YEAGER E., HOVORKA F., Journ. Chem. Phys. **17**, 416, 1949.
195. WEISSLER A., FITZGERALD J., RESNIK J., Journ. Appl. Phys. **18**, 434, 1947.
196. KUDRJAWZEW B. B.
(Кудрявцев Б. Б., Труды МХТИ им. Менделеева **7**, 142, 1940.)
197. DAMKÖHLER G., Naturwissenschaften **31**, 305, 1943.
198. BELIKOW P., Zeits. f. Phys. **39**, 233, 1926.
199. KANNUNA, Helv. Phys. Acta **21**, 93, 1948.
200. TARASSOW W. W., BERING B. P. und SIDOROWA A. A.
(Тарасов В. В., Беринг Б. П. и Сидорова А. А., ЖФХ **8**, 372, 1936.)
201. MICHAILOW I. G.
(Михайлов И. Г., ДАН **551**, 1941.)
202. MICHAILOW I. G.
(Михайлов И. Г., ДАН **31**, 324, 1941.)
203. PROSOROW P.
(Прозоров П., ЖФХ **14**, 391, 1940.)
204. BASHULIN P. u. MERSON J.
(Бажулин П. и Мерсон Ю., ДАН **24**, 107, 1939.)
205. PARSHAD R., Journ. Chem. Phys. **15**, 418, 1947.
206. PARSHAD R., Journ. Acoust. Soc. Amer. **21**, 3, 175, 1949.
207. GIACIMINI A., Journ. Acoust. Soc. Amer. **19**, 4, 701, 1947.
208. PROSOROW P.
(Прозоров П., ЖФХ **14**, 384, 1940.)
209. MICHAILOW I. G. u. GUREWITSCH S.
(Михайлов И. Г. и Гуревич С., ДАН **52**, 630, 1946.)
210. PROSOROW P.
(Прозоров П., Учёные записки МГУ **74**, 181, 1944.)
211. PROSOROW P., Dissertation.
(Прозоров П., Диссертация, МГУ, 1939.)
212. DEBYE P., Festschrift H. Zannger **2**, 877, 1935.
213. SZALAY A., Phys. Zeits. **35**, 639, 1934.
214. PASSYNSKI A.
(Пасынский А., ЖФХ **11**, 606, 1938.)
215. BRIDGMAN P. W., The Physics of high pressure, London, Bell 1931.
216. PASSYNSKI A.
(Пасынский А., ЖФХ **20**, 981, 1946.)
217. SPONLER O., BATHA J., ELLIS J., Journ. Phys. Chem. **44**, 996, 1940.
218. SCHMID u. EHRET, Zeits. f. Elektrochem. **43**, 408, 1937.
219. NIKITIN L.
(Никитин Л., ДАН **11**, 63, 1936.)
220. NIKITIN L.
(Никитин Л., Журн. общ. химии **10**, 97, 1940.)
221. URASOWSKI u. POLOZKI
(Уразовский и Полоцкий, Журн. общ. химии **10**, 812, 1940.)

222. SOLOWJOWA
(Соловьёва, ЖТФ **6**, 2058, 1936.)
223. SOLOWJOWA
(Соловьёва, ЖФХ **9**, 77, 1937.)
224. LJOWSCHIN u. RSHEWKIN
(Лёвшин и Ржевкин, ДАН, **16**, 407, 1937.)
225. POLOZKI
(Полоцкий, Журн. общ. химии **17**, 1691, 1938.)
226. SCHAEFER Cl. u. BERGMANN L., Ann. d. Phys. **3**, 6, 72, 1948.
227. BEZ-BARDILI, Zeits. f. Phys. **96**, 761, 1935.
228. BURTON Ch. J. a. BARNES R. B., Journ. Appl. Phys. **20**, 462, 1949.
229. BÄR R. u. WALTI, Helv. Phys. Acta **7**, 658, 1934.
230. SCHNEIDER W. a. BURTON Ch., Journ. Appl. Phys. **20**, 48, 1949.
231. LEVI u. PHILIPP, Helv. Phys. Acta **21**, 233, 1948.
232. IVEY D., MROWCA B., GUTH E., Journ. Appl. Phys. **20**, 486, 1949.
233. MASON W., BAKER W., McSKIMIN H. a. HEISS J., Phys. Rev. **75**, 936, 1949.
234. HUNTER L. a. SIEGEL S., Phys. Rev. **61**, 84, 1942.
235. FÜRTH R., Proc. Camb. Phil. Soc. **37**, 34, 1941.
236. EUCKEN A. u. DAUNOHL W., Zeits. f. Elektrochemie **40**, 789, 1934.
237. SOKOLOW S. J.
(Соколов С. Я., ДАН **64**, (4), 503, 1949.)
238. SCHAPOSCHNIKOW I. G.
(Шарошников И. Г., ЖЭТФ **11**, 332, 1941.)
239. HUNTINGTON H., Phys. Rev. **72**, 321, 1947.
240. HUGHES D., BLANKENSHIP E., MIMS R., Journ. Appl. Phys. **21**, 294, 1950.
241. OVERTON W., Journ. Chem. Phys. **18**, 113, 1950.
242. LEWIS G., KASHA M., Journ. Amer. Chem. Soc. **66**, 2100, 1944.
243. SIEGEL S., Phys. Rev. **57**, 537, 1940.
244. PROTZMANN, Journ. Appl. Phys. **20**, 627, 1949.
245. SOKOLOW S. J.
(Соколов С. Я., ДАН **59**, 883, 1948.)
246. SOKOLOW S. J.
(Соколов С. Я., ЖТФ **160**, 1941.)
247. SOKOLOW S. J., Phys. Z. **36**, 142, 1935.
248. SOKOLOW S. J.
(Соколов С. Я., Зав. лаб. **4**, 527, 1935.)
249. SCHREIBER D. S.
(Шрайбер Д. С., Зав. лаб., 1001, 1940; **11**, 1051, 1945; **14**, 314, 1948.)
250. SOKOLOW S. J.
(Соколов С. Я., ЖТФ **19**, 271, 1949. USA-Patent 2164125.)
251. EUCKEN A., Lehrbuch der chem. Physik, Akad. Verlagsgesellsch. Leipzig.
252. RSHEWKIN S. N. u. OSTROWSKI J. P.
(Ржевкин С. Н. и Островский Е. П., ЖФХ **6**, 73, 1935.)
253. RSHEWKIN S. N. u. OSTROWSKI J. P.
(Ржевкин С. Н. и Островский Е. П. Acta physicochim. USSR **1**, 741, 1935.)
254. FRENKEL J. I., Acta physicochim. USSR **19**, 51, 1944.
255. SOLLNER K., Chem. Rev. 34, 371, 1944.
256. SCHMID u. EHRET, Zeits. f. Elektrochem. **43**, 869, 1937.
257. MARBOE E., WEYL W., Journ. Appl. Phys. **21**, 937, 1950.
258. SOLOWJOWA L.
(Соловьёва Л., Коллоидный журнал **5**, 289, 1939.)
259. BISKE V., Petroleum **7**, 125, 1942.
260. SOKOLOW S. J., Techn. Phys. USSR **3**, 176, 1936.

261. CLAUS B., Zeits. f. techn. Phys. **16**, 109, 202, 1935.
262. CLAUS B. u. SCHMIDT E., Kolloid-Beihefte **45**, 41, 1936.
263. SESJULINSKI W. M. u. TUMANSKI S. S.
(Зезюлинский В. М. и Туманский С. С., ЖТФ **7**, 1923, 1937.)
264. TUMANSKI S. S. u. MAXIMOWA I.
(Туманский С. С., Максимова И., Коллоидный журнал **5**, 517, 1939.)
265. SCHACHIASARJAN u. MAXIMENKO
(Шахиазарян и Максименко, Журн. фармакологии и токсикологии **4**, **3**, 37, 1943.)
266. SOLOWJOW B. M., Sulfonamid-Emulsionen in der militärärztlichen Chirurgie.
(Соловьёв Б. М., Сульфамидно-эмульсионные препараты в военнополевой хирургии, 1946.)
267. UROSOWSKI u. POLOZKI
(Урозовский и Полоцкий, Успехи химии **9**, 885, 1940.)
268. GILLINGS D., Chem. Products **8**, 69, 1944.
269. GORBATSCHEW S. W. u. SEWERNY A. B., Koll. Zeits. **73**, 146, 1935.
270. FREI H. a. SCHIFFER M., Phys. Rev. **71**, 555, 1947.
271. SCHMID G., Zeits. f. phys. Chem. **A186**, 113, 1940; Phys. Zeits. **41**, 326, 1940.
272. SCHMID G. u. ROMMEL, Zeits. Elektrochem. **45**, 659, 1939; Zeits. f. phys. Chem. **A185**, 97, 1939.
273. MARK H., Journ. Acoust. Soc. Amer. **16**, 183, 1945.
274. OSTROSKI A. S., STAUMBAUCH R. B., Journ. Appl. Phys. **21**, 478, 1950.
275. TSCHMUTOW K. W. und ALEXEJEW N. G.
(Чмутов К. В. и Алексеев Н. Г., ДАН **67**, 321, 1949.)
276. DUBININ M. M. u. SAWERINA J. D., Acta physicochim. USSR **4**, 647, 1936.
277. URICK R., Journ. Appl. Phys. **18**, 983, 1947.
278. RUTGERS A., Physica **5**, 46, 1939.
279. BÖMMEL H., Helv. Phys. Acta **21**, 289, 1948.
280. PASSYNSKI A., Acta physicochim. USSR **22**, 263, 1947.
281. SCHMID u. EHRET, Zeits. f. Elektrochem. **43**, 597, 1937.
282. POLOZKI I. G. u. FILIPPOW T. S.
(Полоцкий И. Г. и Филиппов Т. С., Журн. общ. химии **17**, 193, 1947.)
283. YOUNG W. a. KERSTON H., Journ. Chem. Phys. **4**, 426, 1936.
284. DANILOW W., PLUSHNIK J. und TEWEROWSKI B.
(Данилов В., Плужник Е. и Теверовский Б., ЖЭТФ **9**, 66, 1939.)
285. BERLAGA R.
(Берлага Р., ЖЭТФ **9**, 1397, 1939.)
286. BELYNSKI S.
(Белынский С., ЖЭТФ **6**, 1176, 1936.)
287. HUBBARD J. C. a. ZARTMANN J., Rev. Sci. Instr. **10**, 382, 1939.
288. MICHNEWITSCH G. u. DOMBROWSKI P.
(Михневич Г. и Домбровский П., ЖЭТФ, **10**, 252, 1940.)
289. SCHABLYKIN
(Шаблыкин, Минеральное сырьё **12**, 28, 1937.)
290. SOKOLOW S. J., Acta physicochim. USSR **3**, 939, 1935.
291. SOKOLOW I. T.
(Соколов И. Т., ЖТФ **8**, 901, 1938.)
292. PELLAM J. a. GALT, Journ. Chem. Phys. **14**, 608, 1946.
293. VERMA G. S., Journ. Chem. Phys. **18**, 1352, 1950.
294. CHARLIN B., Ultrasonics, New York, McGraw Hill 1949.
295. ELPINER
(Эльпинер, Успехи современной биологии **25**, 161, 1948.)
296. SOKOLOW S. J., Elektr. Nachr. Techn. **6**, 454, 1929.

297. HUNTER J., Journ. Acoust. Soc. Amer. **22**, 243, 1950.
298. TUMANSKI S. S.
(Туманский С. С., ЖТФ **20—21**, 2049, 1937.)
299. SCHUBNIKOW, Der Quarz und seine Anwendung.
(Шубников, Кварц и его применение, 1940.)
300. RYTOW S. M.
(Рытов С. М., Известия АН СССР 223, 1937.)
301. RYTOW S. M.
(Рытов С. М., Журн. эксп. и теор. физики **5**, 843, 1935.)
302. HUETER Th., Zeits. f. angew. Phys. **1**, 274, 1949.
303. GUBANOW A. I.
(Губанов А. И., ЖТФ **19**, 30, 1949.)
304. MJASNIKOW, Akustische Messungen.
(Мясников, Акустические измерения, Л.-М., 1937.)
305. TELESNIN N. L. u. KRASSILNIKOW W. A.
(Телеснин Н. Л. и Красильников В. А., ДАН **72**, 1037, 1950.)
306. KUDRJAWZEW B. B.
(Кудрявцев Б. Б., ЖФХ **24**, 1094, 1950.)
307. KÖHLER M., Zeits. f. Phys. **127**, 41, 1949.
308. JANOWSKY W. u. POHLMANN, Zeits. f. angew. Phys. **1**, 222, 1948.
309. ALTBERG, Ann. d. Phys. **23**, 267, 1907.
310. OSTROWSKI E.
(Островский Е., ЖТФ **7**, 2053, 1937.)
311. RYTOW S. M.
(Рытов С. М., ДАН **3**, 151, 1936.)
312. DAVIS A. H., Modern Acoustics, London, Bell 1934.
313. MALOW u. RSHEWKIN
(Малов и Ржевкин, ЖТФ **3**, 155, 1933.)
314. KONSTANTINOW
(Константинов, ЖТФ **9**, 226, 1939.)
315. DADAJAN u. PUMPER
(Дадаян и Пумпер, ДАН **20**, 543, 1938.)
316. KOROLJEW F.
(Королёв Ф., ДАН **15**, 35, 1937.)
317. KOROLJEW F.
(Королёв Ф., ДАН **20**, 549, 1948.)
318. STEFAN J., Wien. Ber. **57**, (2), 697, 1868.
319. GRIFFITH W., Journ. Appl. Phys. **21**, 1319, 1950.
320. GRIBKOWA S. I.
(Грибкова С. И., Вестник МГУ **10**, 37, 1950.)
321. GRIBKOWA S. I.
(Грибкова С. И., ЖЭТФ **11**, 364, 1941; Вестник МГУ **4**, 55, 1942.)
322. HAUSINGER P. P., Naturwissenschaften **36**, 279, 1949.
323. WADA J., SHIMBO S., ODA M., Journ. Acoust. Soc. Amer. **22**, 880, 1950.
324. SPAKOWSKI B. G.
(Шпаковский Б. Г., ДАН **18**, 173, 1938.)
325. HOFF LU., Journ. Acoust. Soc. Amer. **23**, 12, 1951.
326. GORODEZKI A. F.
(Городецкий А. Ф., ЖТФ **10**, 694, 1940.)
327. MICHAILOW I. G.
(Михайлов И. Г., Вестник Ленингр. университета **3**, 5, 1947.)
328. WILLARD G. W., Journ. Acoust. Soc. Amer. **23**, 83, 1951.
329. ZENER C., Phys. Rev. **52**, 230, 1937; **53**, 90, 1938.

330. ISSAKOWITSCH M. A.
(Исакович М. А., ЖЭТФ **18**, 386, 1948.)
331. MASON W. P. a. McSKIMIN H. J., Journ. Appl. Phys. **19**, 940, 1948.
332. ROTH W., Journ. Appl. Phys. **19**, 901, 1948.
333. SRIVASTRAVA A. M., Zeits. f. Phys. **128**, 614, 1950.
334. LÜTROW J., Naturwissenschaften **37**, 523, 1950.
335. ERNST P., Journ. Acoust. Soc. Amer. **23**, 80, 1951.
336. GAINES N., Physics **3**, 209, 1932.
337. BASHULIN P. Phys. Zeit. d. SU **8**, 3, 354, 1935.
338. POLOZKI I. G.
(Полоцкий И. Г., ЖФХ **22**, 787, 1948.)
339. POLOZKI I. G.
(Полоцкий И. Г., Журн. общ. химии **17**, 649, 1947.)
340. SOKOLOW I. T.
(Соколов И. Т., ЖТФ **15**, 223, 1945.)
341. DANILENKO A. I.
(Даниленко А. И., ЖТФ **4**, 1608, 1934.)
342. LEONTOWITSCH M.
(Леонтович М., Изв. АН СССР, сер. физ., **8**, № 1, 1944.)
343. LEONTOWITSCH M.
(Леонтович М., ЖЭТФ **8**, 40, 1938.)
344. BASHULIN P.
(Бажулин П., ЖЭТФ **9**, 1147, 1939.)
345. WLADIMIRSKI W.
(Владимирский В., ЖЭТФ **9**, 1226, 1939.)
346. OTPUSCHENIKOW N. F.
(Отпущеников Н. Ф., ЖЭТФ **9**, 226, 1939.)
347. RYTOW S. M., WLADIMIRSKI W. W. u. GALANIN M. D.
(Рытов С. М., Владимирский В. В., Галанин М. Д., ЖЭТФ **8**, 614, 1938.)
348. WLADIMIRSKI W. W. u. GALANIN
(Владимирский В В. и Галанин, ЖЭТФ **9**, 233, 1939.)
349. MOROSOW A. A. u. MILINSKAJA G. W.
(Морозов А. А. и Милинская Г. В., Бюл. Ивановского научноисслед. текстильного ин-та **15**, 418, 1940.)
350. ISSAKOWITSCH M. A.
(Исакович М. А., ЖЭТФ **18**, 907, 1948.)
351. POGODAJEW K. N.
(Погодаев К. Н., ЖТФ **11**, 5, 474, 1941.)
352. MICHAILOW I. G.
(Михайлов И. Г., ДАН **26**, 147, 1940.)
353. GUBANOW A. I.
(Губанов А. И., ЖТФ **17**, 525, 1947.)
354. MICHAILOW I. G.
(Михайлов И. Г., ДАН **59**, 1555, 1948.)
355. BASHULIN P.
(Бажулин П., ДАН **19**, 153, 1938.)
356. MICHAILOW I. G.
(Михайлов И. Г., ДАН **26**, 768, 1940.)
357. NOSDREW W. F.
(Ноздрёв В. Ф., ДАН **63**, 251, 1948.)
358. URASOWSKI u. POLOZKI, Acta physicochim. USSR **13**, 443, 1940.
359. WEISSLER A., COOPER H. W., SNYDER S., Journ. Amer. Chem. Soc. **72**, 1769, 1950.
360. GUREWITSCH L.
(Гуревич Л., ЖЭТФ **14**, 202, 1944.)
361. LICHTER J. u. CHAIKIN S.
(Лихтер Я. и Хайкин С., ЖЭТФ **18**, 651, 1948.)

362. NOSDREW W. F. u. DMITRIJEWA N. A.
(Ноздрёв В. Ф. и Дмитриева Н. А., Учёные записки МОПИ **15**, 1, 59, 1950.)

363. SERNOW W., Ann. d. Phys. **21**, 131, 1906.

364. GALT K., Journ. of Chem. Phys. **16**, 505, 1948.

365. WEISSLER A., DEL GROSSO V., Journ. Amer. Chem. Soc. **72**, 4209, 1950.

366. WEISSLER A., Journ. Amer. Chem. Soc. **70**, 1634, 1948.

367. WYSS R., Helv. Phys. Acta **10**, 237, 1937.

368. PELLAM J. R. a. GALT J. K., Journ. Chem. Phys. **14**, 608, 1946.

369. FINDLAY J. C., PIT A., GRAYSON H., SMITH a. WILHELM J. O., Phys. Rev. 54, 506, 1938.

370 WEISSLER A., Journ. Amer. Chem. Soc. **70**, 1634, 1948.

371. SWANSON J., Journ. Chem. Phys. **2**, 689, 1934.

372. BIQUARD P., Rev. d'acoustique **8**, 130, 1939.

373. MARININ W. A.
(Маринин В. А., ЖФХ **25**, 641, 1951.)

374 WEISSLER A., Journ. Acoust. Soc. Amer. **29**, 370, 1951.

375. MICHAILOW I. T. u. TARUTINA L. I.
(Михайлов И. Т. и Тарутина Л. И., ДАН **74**, 41, 1950.)

376. HUETER T. F. a. BOLT R. H., Journ. Acoust. Soc. Amer. **23**, 160, 1951.

Sachregister

(Die im Tabellenanhang enthaltenen Angaben sind im Sachregister nicht berücksichtigt)